

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA
"TOR VERGATA"



FACOLTA' DI INGEGNERIA

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche

Dottorato di Ricerca in Ingegneria dei Materiali

XVII Ciclo

Sintesi e caratterizzazione di garnet
 $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ per dispositivi a microonde

Relatore
Dott. *Alessandra Bianco*

Dottoranda
Dott. *Francesca Romana Lamastra*

Anno Accademico 2003-2004

Indice

Riassunto	1
Capitolo 1	4
Introduzione	4
<i>(a) Ceramiche Magnetiche</i>	4
1.1 Domini di Weiss	5
1.2 Struttura cristallina dei garnet e comportamento ferrimagnetico	11
1.3 Processi di magnetizzazione	15
1.4 Ceramiche magnetiche hard e soft	19
1.5 Ferriti per applicazioni a microonde	24
1.6 Risonanza ferromagnetica	25
<i>(b) Tecniche di preparazione dei garnet</i>	31
1.7 Preparazione della polveri	31
1.8 Formatura	39
1.9 Sinterizzazione	40
Capitolo 2	45
Procedura sperimentale	45
<i>(a) Materiali</i>	45
2.1 Preparazione delle polveri di garnet	45
2.2 Preparazione dei sinterizzati	50
<i>(b) Metodi di caratterizzazione</i>	52
Capitolo 3	56
Risultati	56
3.1 Caratterizzazione delle polveri	56
3.2 Caratterizzazione dei sinterizzati	77

Conclusioni	92
Bibliografia	94

Riassunto

Le ferriti sono ceramici magnetici che hanno come maggior costituente il ferro e vengono largamente utilizzate nell'ingegneria elettrica ed elettronica.

In particolare le ferriti per applicazioni a microonde sono utilizzate in un'estesa banda di frequenza (1-100 GHz), nell'industria automobilistica, della comunicazione e nei sistemi di rilevazione radar. I garnet $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) e $Y_{3-x}R_xFe_{5-y}M_yO_{12}$ (R= Gd, Sm, Dy, Ho, Er, Yb ; M=Al, Ga, Sc) rientrano in questa famiglia e vengono principalmente utilizzati in dispositivi a microonde come isolatori, circolatori e sfasatori.

I requisiti principali per l'utilizzo di questi materiali sono: magnetizzazione di saturazione ($4\pi M_s$) controllata ($0,2 < \gamma 4\pi M_s / \omega < 0,6$, con γ rapporto giromagnetico e ω frequenza di lavoro) e stabile nell'intervallo di temperature d'esercizio, larghezza di linea di risonanza ferromagnetica (ΔH) minore di 100 Oe.

In questo contesto, i garnet $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ (YGdIG) sono caratterizzati da un valore stabile di $4\pi M_s$ (530-1600 G, dipendentemente dall'entità della sostituzione) entro un esteso intervallo di temperature (25-280°C).

Le prestazioni dipendono principalmente dalla composizione chimica e dalla microstruttura. I materiali a singola fase, ad elevata densità e caratterizzati da una microstruttura in cui la distribuzione delle dimensioni dei grani sia compresa tra 1 e 30 μm mostrano eccellenti proprietà. Queste caratteristiche sono controllabili attraverso il processo di produzione delle polveri che possono essere preparate attraverso il metodo ceramico convenzionale o tramite tecniche alternative. In letteratura, per la preparazione di YIG sono state prese in considerazione diverse metodologie chimiche come la sintesi idrotermale, il metodo dei precursori organici, la pirolisi di soluzioni nebulizzate, il processo sol gel e la coprecipitazione. Le tecniche chimiche permettono un maggiore controllo della composizione e l'ottenimento di polveri fini, senza ricorrere a macinazioni e cotture ripetute e prolungate come nel processo ceramico convenzionale.

Da un'estesa ricerca bibliografica risulta che nella letteratura internazionale sono presenti diversi lavori riguardanti la preparazione di YIG e $R_3Fe_5O_{12}$ mediante la tecnica di coprecipitazione. Tuttavia non è stato pubblicato nessun articolo relativo alla preparazione di garnet in cui l'ittrio è parzialmente sostituito da cationi delle terre rare (R).

Quindi, in questo progetto di dottorato, polveri di garnet $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ ($x = 0, 0,4, 0,5, 0,9$) sono state ottenute con la tecnica inversa di coprecipitazione, utilizzando soluzioni dei nitrati metallici stechiometriche $[Fe/(Y+Gd)=1,67]$ e con diversi rapporti $Fe/(Y+Gd)$, allo scopo di individuare i parametri di processo per la produzione di ferriti con caratteristiche ottimali per la realizzazione di sfasatori.

La composizione reale dei campioni è stata determinata tramite ICP, ed è stato trovato che i rapporti atomici variano nell'intervallo $1,20 < Fe/(Y+Gd) < 1,89$. Sulla base dei risultati dell'analisi termica, i prodotti co-precipitati sono stati calcinati tra $600^\circ C$ e $1200^\circ C$ e successivamente analizzati attraverso XRD. Misure condotte ad alta temperatura (HT-XRD) hanno mostrato che, per tutti i campioni, la cristallizzazione della fase cubica del garnet avviene intorno a $700^\circ C$ insieme a quella dell'ortoferrite di ittrio ($YFeO_3$) e $\alpha-Fe_2O_3$. Nei campioni ricchi in ferro ed in quelli stechiometrici queste fasi indesiderate, presenti in piccola quantità, scompaiono se calcinati a $1200^\circ C$. Se il rapporto $Fe/(Y+Gd)$ è minore del valore stechiometrico, le polveri cotte a $1200^\circ C$ sono invece costituite dal garnet cubico e dall'ortoferrite di ittrio, in accordo con il diagramma di fase binario $Y_2O_3-Fe_2O_3$.

La sinterizzabilità delle polveri calcinate a $1200^\circ C$ è stata studiata attraverso misure dilatometriche. Sulla base di questi risultati le polveri, formate per pressatura uniassiale a 90 MPa, con e senza l'utilizzo di leganti (PVA e PEG), sono state sinterizzate in aria a $1450^\circ C-1470^\circ C$.

Le densità ottenute variano tra $88-99\%$ del valore teorico, in funzione principalmente della temperatura di sinterizzazione. La microstruttura dei campioni è stata osservata al SEM. Risulta che tutti i sinterizzati hanno una microstruttura uniforme, omogenea nonostante le deviazioni delle composizioni dal valore stechiometrico e costituita da grani poligonali, le cui dimensioni variano tra 1 e $30 \mu m$. La dimensione media dei grani varia tra $3,0-13,5 \mu m$, in funzione della temperatura di sinterizzazione, del rapporto $Fe/(Y+Gd)$ e della concentrazione della soluzione dei nitrati metallici. In particolare i risultati ottenuti per i campioni preparati a partire da una soluzione $0,25$ M suggeriscono che, a parità di temperatura di sinterizzazione, aumentando il contenuto di ferro la dimensione media dei grani aumenta leggermente.

I materiali preparati sono stati infine caratterizzati attraverso misure di ΔH . I valori variano tra $50,7$ e $74,2$ Oe e sono più elevati nei campioni con maggior contenuto di gadolinio. Si è osservato che l'utilizzo di leganti determina un aumento del valore di ΔH .

Il lavoro è quindi originale e consente di ottenere, a basso costo, garnet Gd-sostituiti di differente composizione, elevata densità senza l'utilizzo di leganti e con caratteristiche magnetiche ottime.

Sviluppi futuri di questa ricerca consistono nel completare la caratterizzazione magnetica, in particolare misurare i valori della magnetizzazione di saturazione, e nel sintetizzare composti in cui l'ittrio viene parzialmente sostituito con cationi delle terre rare diversi dal gadolinio, eventualmente provando ad utilizzare precursori differenti dai nitrati metallici.

Capitolo 1

Introduzione

(a) Ceramiche Magnetiche

La maggior parte dei materiali ceramici magnetici ha come maggior costituente il ferro e vengono chiamati collettivamente ferriti. I garnet sono materiali ferrimagnetici che rientrano nella famiglia delle ferriti per applicazioni a microonde.

I diversi tipi di materiali magnetici vengono classificati sulla base del valore della suscettività magnetica (χ), definita come:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1.1)$$

dove M è la magnetizzazione e H l'intensità del campo magnetico.

I materiali diamagnetici sono caratterizzati da un valore della suscettività molto piccolo e negativo (circa -10^{-6}). In questi materiali il movimento degli elettroni è tale da produrre un momento magnetico netto nullo. Quando un campo magnetico viene applicato ad una sostanza diamagnetica il movimento degli elettroni viene modificato ed una magnetizzazione di piccola entità viene indotta nel verso opposto al campo. Nei materiali paramagnetici i valori delle suscettività sono positivi e dell'ordine di 10^{-3} - 10^{-6} . In questi materiali gli atomi hanno un momento magnetico permanente che ha origine dai momenti angolari orbitali e di spin degli elettroni. L'applicazione di un campo esterno ha l'effetto di orientare i momenti magnetici inducendo una magnetizzazione nel verso del campo applicato. Un'importante caratteristica della maggior parte dei materiali paramagnetici è il fatto che seguono la legge di Curie (1.2):

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \quad (1.2)$$

dove T è la temperatura e C è la costante di Curie, funzione anch'essa della temperatura.

Composti contenenti metalli di transizione o ioni delle terre rare, ferromagneti e ferriti, per temperature superiori ad una certa soglia, nota come temperatura di Curie (T_c) per i ferromagneti e temperatura di Néel per le ferriti, hanno un comportamento paramagnetico. Per temperature inferiori a T_c i materiali ferromagnetici sono spontaneamente magnetizzati. La magnetizzazione spontanea però non è apparente in materiali che non sono stati esposti ad un campo magnetico esterno a causa della formazione di regioni entro le quali la magnetizzazione locale è saturata (domini di Weiss). La disposizione dei domini associata ad un minimo d'energia è tale infatti che le magnetizzazioni si annullino. Sotto l'azione di un campo magnetico applicato si ha un aumento del momento magnetico, dovuto a due processi indipendenti: (1) in campi applicati deboli, il volume dei domini che sono orientati favorevolmente rispetto al campo aumenta a spese dei domini orientati sfavorevolmente, (2) in campi applicati intensi, la magnetizzazione ruota intorno alla direzione del campo. Quando il campo viene rimosso in parte l'allineamento dei domini rimane. I materiali ferrimagnetici hanno un comportamento analogo a quello dei materiali ferromagnetici, sono però caratterizzati da un accoppiamento antiferromagnetico tra cationi occupanti differenti siti cristallografici, e la magnetizzazione di un sottoreticolo è antiparallela a quella di un altro. Poiché le due magnetizzazioni hanno differente intensità, c'è una magnetizzazione spontanea netta. All'aumentare della temperatura la magnetizzazione decresce e diventa nulla al raggiungimento di $T_{Néel}$. Per temperature inferiori a $T_{Néel}$ un materiale ferrimagnetico è costituito da un grande numero di domini, ognuno spontaneamente magnetizzato a saturazione, analogamente ai materiali ferromagnetici.

1.1 Domini di Weiss

Ogni grano in un ceramico magnetico policristallino contiene quindi un certo numero di domini, che differiscono fra loro solamente per la direzione della magnetizzazione. L'energia che dirige la magnetizzazione lungo definiti assi cristallografici, chiamati direzioni di facile magnetizzazione, è detta energia magnetocristallina o energia d'anisotropia.

Le direzioni di facile magnetizzazione sono associate ad un minimo d'energia e nei cristalli cubici coincidono con gli assi cristallografici $\langle 100 \rangle$ o $\langle 111 \rangle$, nei composti esagonali sono gli assi $\langle 0001 \rangle$. L'energia (E_K), necessaria per deviare il vettore della magnetizzazione da una direzione facile viene generalmente fornita applicando un campo

magnetico e può essere rappresentata da una espansione in serie dei coseni degli angoli tra la magnetizzazione e gli assi cristallografici (1.3):

$$E_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (1.3)$$

dove K_1 e K_2 sono le costanti di anisotropia magnetocristallina e α_i i coseni degli angoli.

In alcuni casi, K_2 è trascurabile, e K_1 è sufficiente a rappresentare il fenomeno di anisotropia. La direzione di facile magnetizzazione determina il segno di K_1 , per la direzione $\langle 100 \rangle$, K_1 è positivo, per la direzione $\langle 111 \rangle$ la costante è negativa.

Un cristallo con un'unica direzione facile è detto materiale uniassiale, un esempio è rappresentato dalla maggior parte delle ferriti esagonali che hanno come unica direzione di facile magnetizzazione l'asse c . In questo caso l'energia d'anisotropia può essere espressa dall'equazione (1.4):

$$E_K = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta \quad (1.4)$$

dove θ è l'angolo formato dal vettore della magnetizzazione con l'asse c ; K_1 è positivo, K_2 è negativo.

L'anisotropia magnetocristallina è determinata dalle interazioni spin-orbita. Quando uno spin è deviato da una direzione facile attraverso l'applicazione di un campo, l'accoppiamento spin-orbita tende a ruotare anche l'orbitale, tuttavia gli orbitali sono più fortemente associati al reticolo e la loro rotazione richiede quindi maggior energia rispetto alla rotazione degli spin. Le costanti di anisotropia variano considerevolmente con la temperatura, nella maggior parte dei casi, l'anisotropia decresce prima bruscamente all'aumentare della temperatura, poi lentamente fino ad annullarsi alla temperatura di Néel.

L'anisotropia può anche essere rappresentata attraverso un campo fittizio che esercita una coppia di forze di torsione equivalente a quella esercitata dall'anisotropia sul momento magnetico. I campi d'anisotropia, per le diverse direzioni di facile magnetizzazione sono espressi attraverso le equazioni (1.5) e (1.6).

$$H_K = 2K_1/\mu_0 M_s$$

per la direzione $\langle 100 \rangle$ e per materiali uniassiali (1.5)

$$H_K = -4(3K_1 + K_2)/9\mu_0 M_s$$

per la direzione $\langle 111 \rangle$ (1.6)

dove M_s è la magnetizzazione di saturazione, μ_0 la permeabilità nel vuoto.

Un altro effetto connesso all'accoppiamento spin-orbita è la magnetostrizione. Le variazioni di direzione dello spin, causando cambiamenti nell'orientazione dell'orbitale, modificano leggermente la lunghezza del campione. Questo fenomeno viene rappresentato attraverso la costante di magnetostrizione, definita come la deformazione prodotta da un campo magnetico saturante e che viene espressa attraverso la relazione (1.7).

$$\lambda_s = \Delta L / L_0$$

(1.7)

dove L_0 è la lunghezza iniziale del campione.

Un valore positivo della costante di magnetostrizione è determinato da un allungamento del campione in direzione del campo saturante. Questo effetto è di piccola entità, infatti i valori di λ_s sono generalmente $\sim 10^{-5}$, inoltre le variazioni di lunghezza in un cristallo singolo sono differenti per differenti orientazioni del campo. La magnetostrizione diminuisce all'aumentare della temperatura fino ad annullarsi a T_c . In figura 1.1 è riportata una rappresentazione schematica dell'origine dell'anisotropia magnetocristallina e della magnetostrizione in termini di accoppiamento spin-orbita.

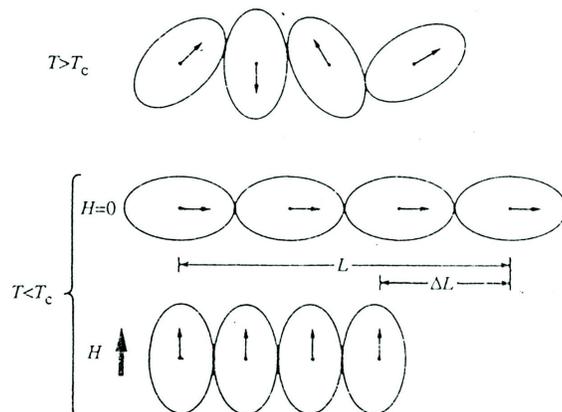


Figura 1.1 Rappresentazione schematica dell'origine dell'anisotropia magnetocristallina e della magnetostrizione in termini di accoppiamento spin-orbita

Un cristallo singolo di un materiale ferro- o ferrimagnetico costituito da un unico dominio possiede anche un'energia magnetostatica associata al flusso esterno del proprio campo magnetico attraverso le superfici che corrispondono alle direzioni di facile magnetizzazione (figura 1.2). L'energia magnetostatica viene espressa attraverso la relazione (1.8):

$$E_m = \frac{1}{2} N_d M^2 \quad (1.8)$$

dove M è la magnetizzazione e N_d è il fattore di demagnetizzazione che dipende dalla forma del campione.

Se il campione è diviso in domini orientati in modo antiparallelo (figura 1.3), l'energia sarà largamente ridotta poiché il flusso può ora passare dall'uno all'altro dei domini adiacenti. In materiali cubici, come spinelli e garnet, è possibile che l'energia magnetostatica sia nulla a causa della formazione di domini chiusi che comportano un flusso esterno quasi nullo (figura 1.4).

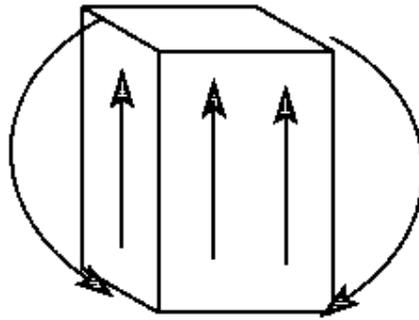


Figura 1.2 Flusso del campo magnetico in un materiale costituito da un unico dominio

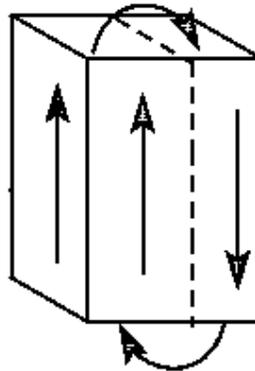


Figura 1.3 Flusso del campo magnetico nel caso di domini antiparalleli

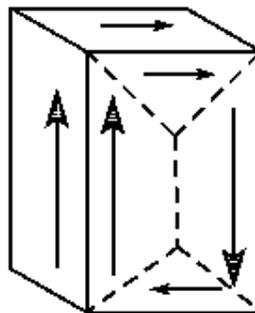


Figura 1.4 Flusso del campo magnetico in domini chiusi

Lo strato di transizione che separa due domini adiacenti magnetizzati in direzioni diverse è noto come parete del dominio o parete di Bloch, la seconda definizione è dovuta al fatto che Bloch provò, nel 1932, che il cambiamento nella direzione degli spin tra i domini non avviene in un salto discontinuo attraverso un unico piano atomico, ma ha luogo gradualmente coinvolgendo molti piani atomici (figura 1.5).

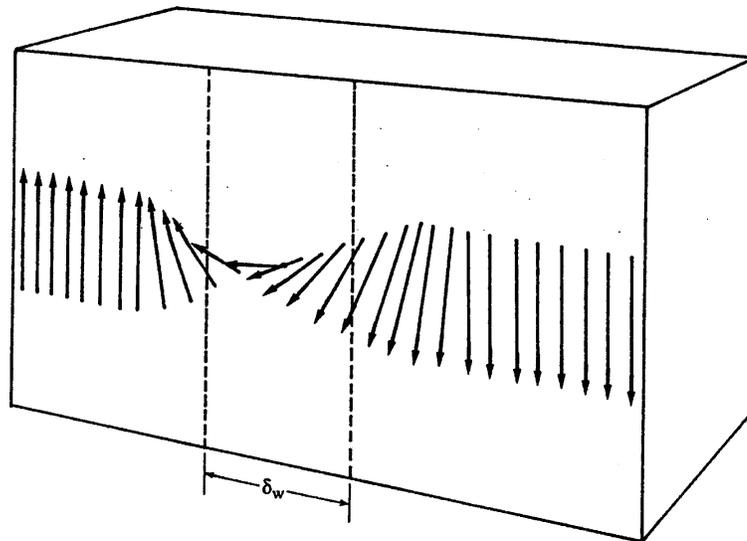


Figura 1.5 Modello di una parete di Bloch di spessore δ_w .

Un'importante proprietà della parete di Bloch è la mobilità, per esempio nel caso di domini antiparalleli l'applicazione di H nel verso mostrato in figura 1.6 causerà un movimento della parete verso destra attraverso una serie di rotazioni minori dei vettori. Gli spostamenti della parete possono essere reversibili o irreversibili a seconda della dimensione dello spostamento e della disposizione dei minimi di energia della parete, dipendente dai difetti del reticolo cristallino e da disomogeneità di vario tipo.

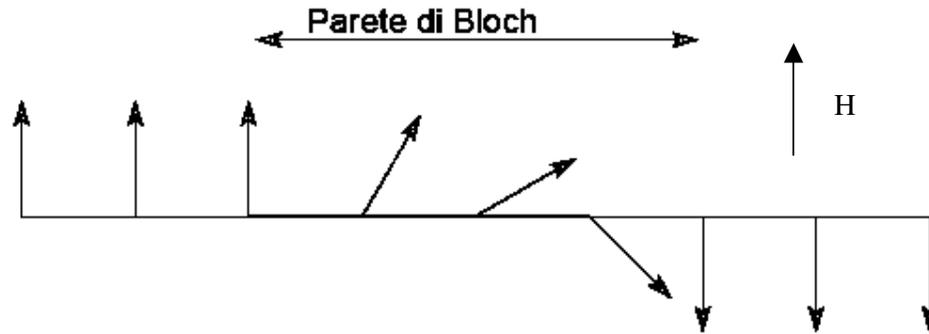


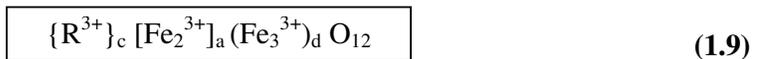
Figura 1.6 Cambiamento dell'orientazione degli spin attraverso la larghezza della parete di Bloch

Gli spin contenuti nella parete sono in gran parte diretti lontano dagli assi di facile magnetizzazione, per cui vi è un'energia di anisotropia associata alla parete che è proporzionale approssimativamente allo spessore. La larghezza delle pareti è compresa tra 10 – 100 nm e l'energia associata ha un valore di $(1 - 10) \times 10^{-4} \text{ J m}^{-2}$.

1.2 Struttura cristallina dei garnet e comportamento ferrimagnetico

I garnet di composizione $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, dove R è l'ittrio o un metallo delle terre rare cristallizzano in una struttura cubica. I cationi R occupano 24 posizioni dodecaedriche (siti c) e sono circondati da otto anioni, gli ioni Fe^{3+} occupano 16 posizioni ottaedriche (siti a) e 24 posizioni tetraedriche (siti d) e sono circondati rispettivamente da 6 e 4 atomi di ossigeno [1].

La cella unitaria contiene otto molecole e l'occupazione dei siti reticolari è convenzionalmente rappresentata dalla formula (1.9):



dove con $\{ \}_c$ vengono indicati gli ioni nelle posizioni dodecaedriche, con $[]_a$ gli ioni nei siti ottaedrici e con $()_d$ gli ioni nei siti tetraedrici.

Sebbene la simmetria, descritta dal gruppo spaziale $\text{O}_h^{10}-\text{I}_a3d$, lo permetterebbe nessuno dei poliedri d'ossigeno è regolare [2]. La struttura cristallina del garnet è mostrata in figura 1.7.

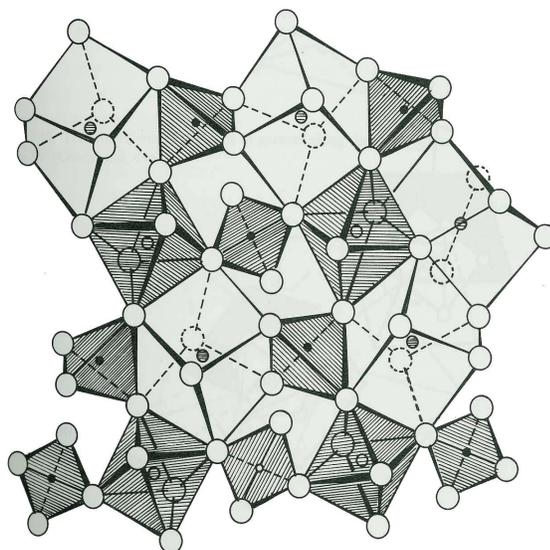


Figura 1.7 Struttura cristallina del garnet. I cerchi grandi rappresentano gli atomi di ossigeno, i cerchietti piccoli scuri rappresentano i siti tetraedrici, i cerchietti piccoli vuoti i siti ottaedrici e i cerchietti ombreggiati i siti dodecaedrici

La costante reticolare varia sensibilmente in funzione della natura dei cationi presenti. Nei garnet in cui l'ittrio viene parzialmente sostituito dal gadolinio il parametro di cella aumenta linearmente all'aumentare del contenuto di gadolinio (figura 1.8).

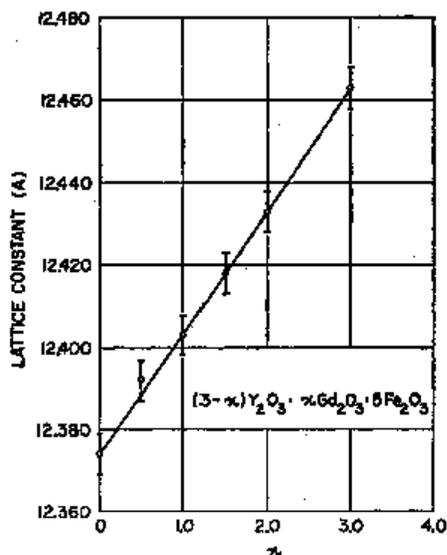


Figura 1.8 Parametro di cella in funzione di x per i garnet $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ a 25°C

E.Elmer et al. Physical Review, v 116, n 3, 1959,624

Lo ione Y^{3+} è diamagnetico, quindi la magnetizzazione totale del garnet di ittrio e ferro (YIG) è dovuta alla risultante dei due reticoli di ioni Fe^{3+} magnetizzati in direzioni opposte. Allo zero assoluto ciascuno ione ferrico contribuisce alla magnetizzazione con \pm

$5 \mu_B$, ma in ogni formula unitaria i tre ioni Fe^{+3} nei siti d sono magnetizzati in verso opposto rispetto a quello dei due ioni nei siti a, risulta quindi una magnetizzazione netta per unità di formula pari a $5 \mu_B$. Nei garnet di ferro e terre rare (RIGs), gli ioni R^{3+} nei siti c sono paramagnetici ed hanno una magnetizzazione opposta a quella risultante dagli ioni ferrici nelle posizioni a + d, come risultato si ottiene quindi una magnetizzazione totale per unità di formula (M), misurata in magnetoni di Bohr (μ_B), rappresentata dalla relazione 1.10:

$$M = 5 - 3\mu_R \quad (1.10)$$

dove μ_R è l'intensità del momento magnetico del particolare ione R^{3+} presente nel reticolo, in unità di Bohr (μ_B).

Per il gadolinio, il terbio e il disprosio μ_R è maggiore di 7, tale valore decresce a 3,5 per il tulio, a 2,7 per l'itterbio e a 0 per il lutezio e l'ittrio.

A causa del debole accoppiamento c-a e c-d, il reticolo di terre rare perde rapidamente la sua magnetizzazione all'aumentare della temperatura. In figura 1.9 è riportato l'andamento della magnetizzazione di saturazione in funzione della temperatura per differenti garnet di ferro e terre rare (RIGs).

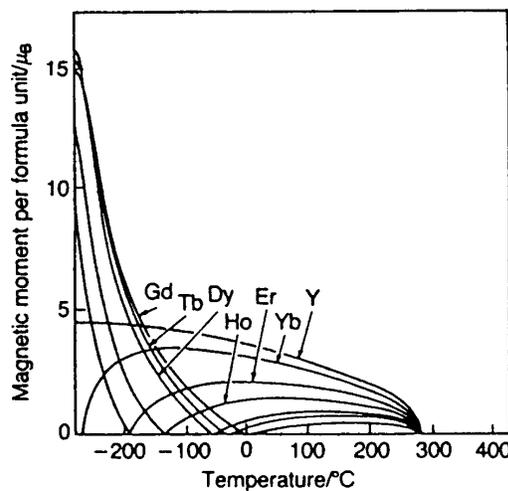


Figura 1.9 Magnetizzazione di saturazione in funzione della temperatura per differenti garnet ferrimagnetici

Il valore della magnetizzazione di saturazione ($4\pi M_s$), può essere quindi variato attraverso opportune sostituzioni cationiche. In particolare negli ultimi decenni sono stati sintetizzati garnet in cui gli ioni Y^{3+} e/o Fe^{3+} venivano parzialmente sostituiti con altri cationi, il ferro con Al, Ga, Sc e l'ittrio principalmente con cationi delle terre rare (Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) [3, 4, 5].

Una sostituzione predominante del Fe^{3+} nei siti ottaedrici determina un incremento del momento magnetico, che invece diminuisce se preferenzialmente è il Fe^{3+} nelle posizioni tetraedriche ad essere sostituito. Per esempio, nel caso di YIG ($4\pi M_s=1750G$) la sostituzione ai siti tetraedrici con Al o Ga può abbassare la magnetizzazione a $4\pi M_s = 300G$, mentre la sostituzione ottaedrica (Sc) può aumentare il valore di $4\pi M_s$ a 1900G [3].

Nei garnet $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$, la sostituzione degli ioni Y^{3+} con ioni Gd^{3+} la cui magnetizzazione si contrappone a quella degli ioni Fe^{3+} , determina un abbassamento del valore $4\pi M_s$ a 1600-530 Gauss, come richiesto nei phase shifters [6, 7, 8], dipendentemente dall'entità della sostituzione. La presenza degli ioni Gd^{3+} permette inoltre il mantenimento di un valore stabile della magnetizzazione di saturazione ($4\pi M_s$) risultante, entro un esteso intervallo di temperature, compreso tra la temperatura ambiente e la temperatura di Néel del materiale ($T_{Néel}$) che è circa la stessa per tutti i RIGs (550 + 10 K) [9]. Questo requisito è di fondamentale importanza in quanto nei dispositivi a microonde si genera calore a seguito dell'interazione della radiazione elettromagnetica con il garnet, ed è importante che la conseguente variazione di temperatura non alteri il valore di $4\pi M_s$.

La variazione della magnetizzazione di saturazione in funzione della temperatura per diversi garnet $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ (YGdIG) è riportata in figura 1.10.

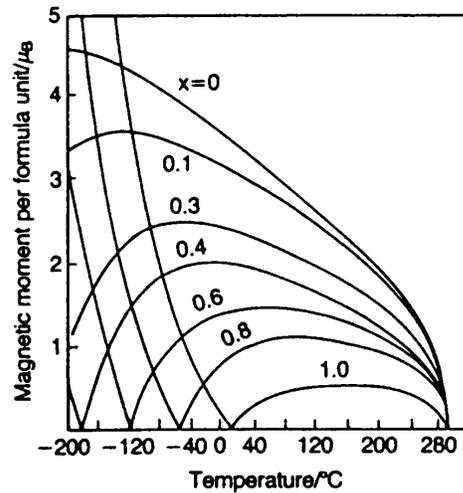


Figura 1.10 Variazione della magnetizzazione di saturazione in funzione della temperatura per differenti garnet $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$

Variando quindi la tipologia della distribuzione cationica attraverso opportune sostituzioni si può variare il valore della magnetizzazione di saturazione ($4\pi M_s$) di YIG (1750 G) [2, 10, 11]. Tale possibilità è molto importante in quanto tale valore influenza la dissipazione di potenza in questi materiali. Per selezionare la ferrite più adatta per lavorare ad una data frequenza si utilizza infatti la relazione 1.11 [12]:

$$0.2 < \gamma 4\pi M_s / \omega < 0.6 \quad (1.11)$$

dove $\gamma = 2.8$ MHz/Oe è il rapporto giromagnetico della ferrite e ω è la frequenza di lavoro.

1.3 Processi di magnetizzazione

La risposta di un materiale magnetico all'applicazione di un campo magnetico esterno può essere valutata sulla base dei domini magnetici e delle pareti di Bloch. I processi di magnetizzazione sono essenzialmente gli stessi nei metalli ferromagnetici e nei ceramici ferrimagnetici, con l'unica differenza che nei primi si considerano i momenti magnetici associati agli atomi, nei ferrimagneti invece, la magnetizzazione risultante per cella unitaria. Per caratterizzare i materiali ferro- e ferrimagnetici si utilizza al posto della suscettività (χ) la permeabilità (μ) in quanto spesso si effettuano misure dirette

dell'induzione magnetica (**B**). L'induzione magnetica, la magnetizzazione (**M**) ed il campo magnetico (**H**) sono collegati tra loro dall'equazione (1.12).

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (1.12)$$

Se si divide l'equazione (1.12) per H si ottiene l'equazione (1.13) che collega la permeabilità alla suscettività.

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) \quad (1.13)$$

dove $B/H = \mu$ e $M/H = \chi$.

Il rapporto μ/μ_0 rappresenta la permeabilità relativa (μ_r) il cui valore dà una buona indicazione di quanto facilmente un dato materiale possa essere magnetizzato.

La relazione tra B e H (o M e H) viene indicata come ciclo di isteresi (figura 1.11), e può essere considerata in maggior dettaglio sulla base dei processi di magnetizzazione che hanno luogo in un cristallo singolo costituito da più domini.

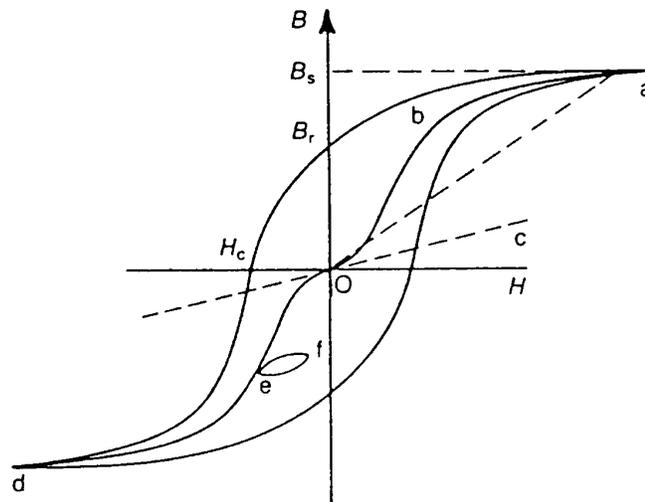


Figura 1.11 Ciclo di isteresi per un cristallo singolo costituito da più domini

La linea *deOba*, nota come curva vergine, rappresenta la relazione determinata sperimentalmente quando, prima di ogni misura dell'induzione (**B**) per un dato valore del campo magnetico (**H**), il campione viene smagnetizzato. La variazione di B, vicino all'origine rappresenta la magnetizzazione generata da spostamenti reversibili della parete di Bloch, e la tangente *Oc* a questa prima curva di magnetizzazione è chiamata permeabilità iniziale (μ_i).

$$\mu_i = \left(\frac{\Delta B}{\Delta H} \right)_{H \rightarrow 0} \quad (1.14)$$

L'aumento ripido di B rappresenta la magnetizzazione generata da spostamenti irreversibili della parete del dominio ed il tratto di curva *ba* rappresenta il processo di magnetizzazione indotto da rotazioni sia reversibili che irreversibili dei domini, da una direzione di facile magnetizzazione, ad un'altra più favorevole allineata col campo applicato. Quest'ultimo processo richiede alti campi perché il campo di anisotropia si oppone alla rotazione della magnetizzazione entro un dominio. Il coefficiente angolare della retta *oa*, dall'origine all'apice del ciclo, è l'ampiezza della permeabilità (μ_a). Se viene applicato un campo alternato di piccola intensità contemporaneamente al campo statico, si ottiene un ciclo più piccolo (*ef*) e l'ampiezza della permeabilità di questo ciclo è nota come permeabilità incrementale (μ_Δ). La grandezza μ_i è un parametro importante per gli induttori in quanto in questi dispositivi sono utilizzati solo piccoli campi alternati, μ_a è importante per i trasformatori di potenza in cui vengono impiegati grandi campi alternati, μ_Δ è un parametro d'interesse per i trasduttori in quanto a questi dispositivi vengono applicati sia campi statici che alternati. Se dopo che un materiale è stato saturato magneticamente al valore **B_s** il campo viene rimosso, i vettori della magnetizzazione si disallineeranno ruotando verso la direzione preferenziale più vicina, determinata in parte dall'anisotropia magnetocristallina. A campo nullo la magnetizzazione non rilassa completamente ma rimane un'induzione residua **B_r** (induzione rimanente o Rimanenza). L'induzione rimanente è determinata in parte dal valore della magnetizzazione di saturazione ed in parte dall'estensione della regione entro cui i domini orientano i vettori dei momenti magnetici a seguito della rimozione del campo esterno che ha saturato magneticamente il materiale.

In condizioni di saturazione, il campo inverso richiesto per ridurre a zero l'induzione B è chiamato campo coercitivo (H_c). Per un dato materiale, il valore di H_c diminuisce all'aumentare della purezza, oppure quando, attraverso il processo di ricottura, vengono rimossi gli sforzi interni. Il valore del campo coercitivo è determinato in parte dall'anisotropia cristallina. Per esempio, materiali caratterizzati da una microstruttura fine in cui i grani sono costituiti da un unico dominio hanno un elevato valore di H_c , in quanto il rovesciamento della magnetizzazione non può aver luogo attraverso lo spostamento delle pareti, processo che coinvolge campi molto deboli ma la magnetizzazione deve invece ruotare nel suo insieme entro il dominio, processo che può richiedere campi intensi, in funzione dell'energia d'anisotropia del materiale e della forma della particella. Teoricamente il campo coercitivo di piccole particelle di ferro è di circa 500 oersted. La relazione tra il ciclo di isteresi e la dimensione dei grani è stata studiata per YIG [13]. I risultati sperimentali hanno mostrato che la forza coercitiva è inversamente proporzionale alla dimensione media del grano, mentre la rimanenza B_r ne è indipendente. In figura 1.12 sono riportate le curve di isteresi di YIG al variare della dimensione media dei grani.

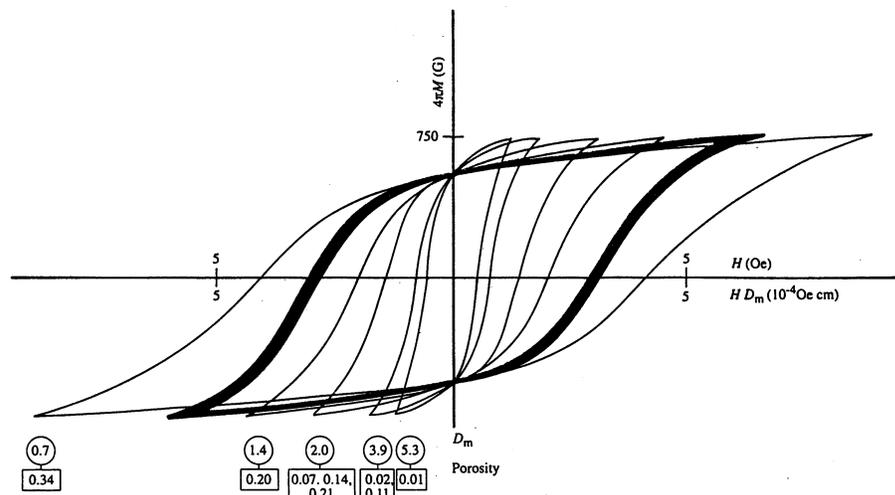


Figura 1.12 Effetto della dimensione media del grano (D_m) sul campo coercitivo di YIG

L'isteresi produce nel materiale magnetico un dissipamento di energia sotto forma di calore, tale perdita di energia per unità di volume del materiale (W_h) viene espressa dalla relazione (1.15):

$$W_h = \oint BdH \quad (1.15)$$

1.4 Ceramici magnetici hard e soft

I materiali magnetici sono generalmente classificati come hard o soft in funzione del valore del campo coercitivo, nei materiali soft H_c è minore o uguale a 1 kA/m, nei materiali hard H_c è maggiore o uguale a 10 kA/m. Tra le ferriti, gli spinelli di Mn-Zn hanno i più bassi valori di H_c (~16 A/m) ed i composti esagonali $BaFe_{12}O_{19}$ i più alti (H_c ~420 kA/m). In figura 1.13 è riportato il ciclo di isteresi per un materiale ferromagnetico hard (a) e soft (b).

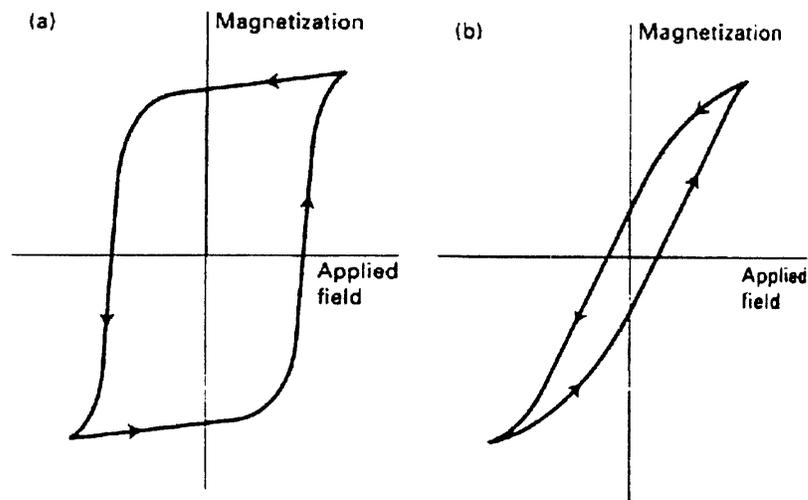


Figura 1.13 Ciclo di isteresi per un materiale ferromagnetico hard (a) e soft (b)

Magneti permanenti costituiti da ferriti hard vengono utilizzati in applicazioni in cui è necessario produrre un campo magnetico costante in una particolare regione di spazio senza ricorrere all'applicazione di correnti elettriche.

Un magnete permanente è capace di sostenere l' effetto demagnetizzante sia del proprio campo interno che di campi applicati esternamente.

I materiali magnetici soft sono facilmente magnetizzabili e demagnetizzabili e vengono principalmente utilizzati per potenziare e/o canalizzare il flusso prodotto da una corrente elettrica. Fanno parte di questa famiglia le ferriti cubiche di formula $MOFe_2O_3$ dove M è un metallo di transizione come ad esempio nichel, manganese e zinco ed i garnet. Le ferriti di Mn-Zn possono essere utilizzate fino alla frequenza di 10 MHz, e generalmente vengono impiegate nei trasmettitori e nei ricevitori dei segnali telefonici. Il parametro di maggior interesse per i materiali magnetici soft è la permeabilità iniziale relativa (μ_{ri}), altre grandezze importanti sono il campo coercitivo, la magnetizzazione di saturazione e la conducibilità elettrica.

Il valore della permeabilità iniziale dipende dalla microstruttura poiché il maggior contributo a questa grandezza è dato dal movimento delle pareti di Bloch. Un calcolo della permeabilità iniziale relativa effettuato da *Globus, Duplex e Guyot* nel 1971 ha portato alla formulazione della seguente espressione (1.16):

$$\mu_i \approx 3 \mu_0 M_s^2 D/16 \gamma_w \quad (1.16)$$

dove:

μ_0 = permeabilità nel vuoto

M_s = magnetizzazione di saturazione in A/m

D = dimensione media del grano in m

γ_w = energia associata alla parete del dominio in J/m²

La permeabilità iniziale è quindi una funzione lineare della dimensione del grano.

La porosità ed altri difetti come eventuali precipitati non influenzano la permeabilità iniziale se sono confinati ai bordi grano (difetti intergranulari).

In figura 1.14 è riportata la dipendenza della permeabilità iniziale di YIG in funzione della dimensione media dei grani.

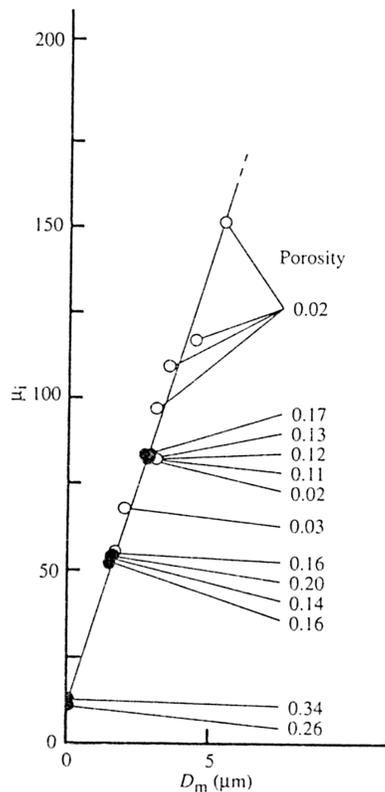


Figura 1.14 Dipendenza della permeabilità iniziale dalla dimensione media del grano per YIG, sono anche indicati i valori della porosità intergranulare

I materiali soft vengono impiegati sia in applicazioni AC (in corrente alternata) che DC (in corrente continua). Nelle applicazioni DC il materiale viene magnetizzato per effettuare una data operazione ed alla fine viene smagnetizzato. Nelle applicazioni AC viene fatta variare la direzione della magnetizzazione, come ad esempio nei trasformatori di potenza. Per i due tipi di applicazioni è necessaria un'elevata permeabilità, il che richiede una magnetizzazione di saturazione elevata, ed un basso valore dell'anisotropia magnetica e della magnetostrizione.

Un valore elevato dell'anisotropia magnetica è determinato da pareti di Bloch ad elevata energia, il cui movimento è ostacolato da difetti microstrutturali.

L'anisotropia magnetica decresce più velocemente della magnetizzazione di saturazione all'aumentare della temperatura, cosicché il risultato netto è un picco di permeabilità appena sotto la temperatura di Néel seguito da una rapida decrescita ad un valore prossimo all'unità non appena la magnetizzazione diventa nulla. In figura 1.15 è riportato l'andamento della permeabilità iniziale relativa (μ_{ri}) in funzione della temperatura per alcune ferriti.

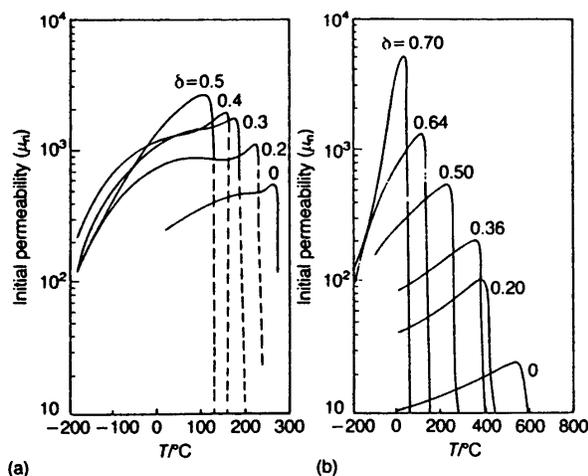


Figura 1.15 Variazione di μ_{ti} in funzione della temperatura per differenti valori di δ in ferriti
 (a) $Mn_{1-\delta}Zn_{\delta}Fe_2O_4$ e (b) $Ni_{1-\delta}Zn_{\delta}Fe_2O_4$

Nelle ferriti di Mn-Zn l'anisotropia magnetica è di piccola entità, per esempio la costante di anisotropia K_1 per la ferrite $Mn_{0,45}Zn_{0,55}Fe_2O_4$, a temperatura ambiente, ha un valore molto basso ($-0,38 \text{ kJ/m}^3$), nelle ferriti Ni-Zn la costante di anisotropia K_1 ha invece un valore più elevato, ad esempio per $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, a temperatura ambiente, è pari a -3 kJ/m^3 ma è possibile ottenere un valore minore della costante attraverso una parziale sostituzione del nichel con una piccola quantità di cobalto poiché la costante di anisotropia per le ferriti in cui è presente il cobalto è opposta in segno a quella della maggior parte delle altre ferriti, ad esempio in $Co_{0,8}Fe_{2,2}O_4$ è pari a 290 kJ/m^3 [2]. La magnetostrizione può essere ridotta controllando l'atmosfera durante il processo di sinterizzazione in modo da produrre una piccola quantità di Fe^{+2} . In questo modo, la costante di strizione magnetica della fase Fe_3O_4 che si viene a formare ($\lambda_s = 40 \cdot 10^{-6}$) si contrappone a quelle della maggior parte delle ferriti, caratterizzate invece da un valore negativo di λ_s [2]. L'introduzione di Fe^{+2} ha però lo svantaggio di abbassare la resistività della ferrite, ma un'alta permeabilità può essere ottenuta comunque senza penalizzare eccessivamente questo aspetto. Nelle applicazioni AC è importante considerare quanta energia viene dissipata nel sistema quando il materiale è sottoposto ad isteresi.

In particolare vanno considerate le perdite, elettriche e magnetiche. Queste possono essere associate a tre differenti fonti: *perdita per isteresi*, correlata all'area racchiusa entro il

ciclo, perdite associate alle *eddy currents* (perdite resistive)¹, e *perdite residue* collegate al movimento delle pareti dei domini entro il materiale. Le perdite associate al ciclo di isteresi possono essere ridotte diminuendo la forza coercitiva, in questo modo infatti viene ridotta anche l'area racchiusa entro il ciclo. Le perdite associate alla formazione delle *eddy currents* possono essere limitate diminuendo la conducibilità elettrica del materiale, infine le perdite residue possono essere minimizzate se il materiale è completamente omogeneo, in questo modo non ci saranno ostacoli al movimento delle pareti di Bloch. Ad alte frequenze i materiali metallici magnetici soft non possono essere utilizzati a causa delle perdite associate alle *eddy currents*, cosicché le ferriti soft, che sono isolanti ceramici sono diventate il materiale più adatto per questo tipo di applicazioni. La resistività (ρ), il parametro che determina le perdite associate alle *eddy currents*, ha infatti nelle ferriti un valore a temperatura ambiente che rientra nell'intervallo $10^{-1} - 10^6 \Omega \text{ m}$, diversi ordini di grandezza maggiore rispetto al valore che ha nelle leghe ferromagnetiche ($8 \cdot 10^{-7} \Omega \text{ m}$).

Il modo di esprimere le perdite magnetiche di un materiale dipende dalla particolare applicazione in cui viene impiegato. Per esempio, in applicazioni in cui vengono impiegate piccole correnti, quindi una piccola densità di flusso (minore di 1 mT) il fattore di perdita utilizzato è $\tan \delta / \mu_{ri}$ o il suo reciproco μ_{ri}/Q dove Q è il fattore di qualità [10].

Il fattore di perdita è generalmente espresso in termini dei tre maggiori contributi (1.17):

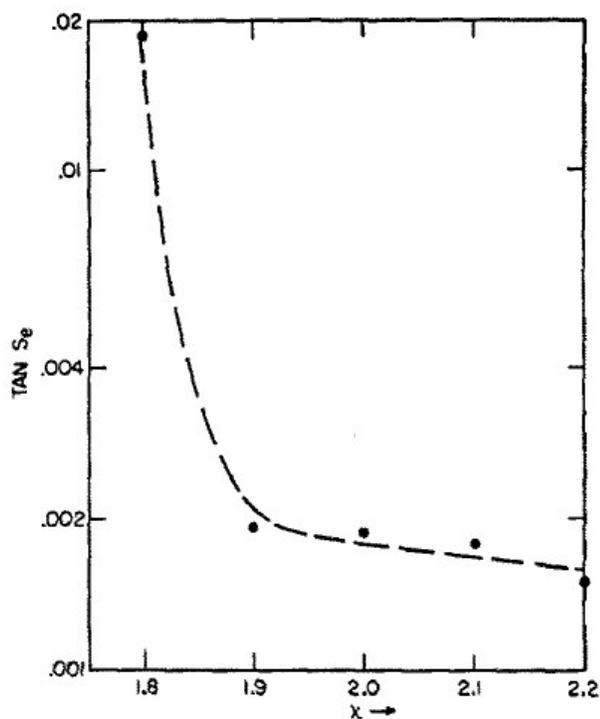
$$\boxed{\frac{\tan \delta}{\mu_{ri}} = \frac{\tan \delta_h}{\mu_{ri}} + \frac{\tan \delta_e}{\mu_{ri}} + \frac{\tan \delta_r}{\mu_{ri}}} \quad (1.17)$$

dove $\tan \delta_h$, $\tan \delta_e$, $\tan \delta_r$ sono rispettivamente le tangenti delle perdite associate ad isteresi, alle *eddy currents* e residue.

I processi che contribuiscono alla perdita residua sono difficili da identificare, includono la risonanza ferromagnetica. Nelle ferriti ad alta resistività, utilizzate per applicazioni che impiegano correnti di piccola entità e frequenze elevate, le perdite per isteresi e quelle associate alla formazione delle *eddy currents* sono basse, le perdite residue possono dominare. Nel caso di ferriti operanti ad alte ampiezze (maggiore di 10 mT) ed in un range di frequenza 15 – 100 kHz, la potenza viene dissipata maggiormente attraverso il

¹ Le *eddy currents* sono associate al trasferimento di elettroni fra ioni dello stesso elemento aventi diversa valenza, la resistività è il parametro che le determina

processo di isteresi ed anche le *eddy currents* possono contribuire in modo significativo. Studi condotti su campioni di YIG hanno dimostrato che i più bassi valori delle tangenti delle perdite ($\tan\delta$) si ottengono per composizioni stechiometriche o contenenti un leggero eccesso di ferro, al contrario una carenza di ferro causa un elevato incremento del valore della tangente delle perdite [4]. Questi risultati sono rappresentati in figura 1.16.



1.16 Tangente delle perdite in funzione di x in campioni di composizione $5\text{Fe}_x\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$

1.5 Ferriti per applicazioni a microonde

Le ferriti per applicazioni a microonde, rientrano nella famiglia delle ferriti soft e vengono utilizzate in un intervallo di frequenze compreso tra 1-100 GHz, in guide d'onda per radiazioni elettromagnetiche ed in dispositivi a microonde come i phase shifter [14, 15], per variare le caratteristiche di propagazione.

Per ottenere una buona penetrazione della radiazione elettromagnetica nei dispositivi a microonde è necessario l'utilizzo di materiali non conduttori. In questo contesto le ferriti risultano quindi il materiale più adatto per questo tipo di applicazioni in quanto in esse si ha la combinazione delle proprietà di un materiale magnetico con quelle di un isolante elettrico. Sono infatti caratterizzate da un'alta resistenza specifica, che limita le *eddy currents* prodotte da campi magnetici alternati, in quanto, in questi materiali, il ferro si

trova nello stato di ossidazione Fe^{+3} , e da una notevole flessibilità di adattamento delle proprietà magnetiche [3, 10, 11]. L'alta resistività elettrica e le basse perdite magnetiche rendono possibile una piccola “perdita d’inserzione”, ovvero in questi materiali le microonde possono percorrere considerevoli distanze e nel passaggio sono modificate in modo predeterminato dall’interazione tra le componenti del campo magnetico ed elettrico dell’onda elettromagnetica e le proprietà magnetiche e dielettriche del materiale.

Gli spinelli sono stati i primi materiali impiegati nei dispositivi a microonde ma da diversi decenni sono stati sostituiti dai garnet, in quanto questi materiali sono caratterizzati da perdite più basse [3]. Il garnet di ferro e ittrio $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG), sintetizzato per la prima volta da Bertaut e Forrat nel 1956 [16, 17], è stato largamente studiato in quanto presenta eccellenti proprietà magnetiche, se utilizzato per applicazioni nella banda di frequenza 1-10 GHz [3], e la trasparenza richiesta in applicazioni magnetoottiche [18]. Tuttora la richiesta di dispositivi di elaborazione dei segnali, nei sistemi di rilevazione radar e nell’industria della comunicazione è in forte crescita e la tecnologia basata sulle microonde si sta muovendo verso frequenze più elevate. In questo contesto, negli ultimi decenni, garnet in cui gli ioni Y^{+3} e/o Fe^{+3} vengono parzialmente sostituiti con altri cationi, l’ittrio principalmente con cationi delle terre rare (Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) ed il ferro con Al, Ga, Sc [3, 4, 10], sono stati largamente impiegati in dispositivi operanti alle frequenze delle microonde cercando in questo modo di estendere l’intervallo di frequenze e di potenza in cui possono essere utilizzati, e cercare di rendere più stabili le loro proprietà rispetto a variazioni di temperatura. Le prestazioni di questi materiali dipendono fortemente dalla composizione chimica e da caratteristiche microstrutturali. Eccellenti proprietà magnetiche e basse perdite possono essere ottenute se il materiale è omogeneo, ad elevata densità e caratterizzato da una microstruttura in cui la distribuzione della dimensione dei grani è compresa tra 1 e 30 μm [19, 20]. Ad alte frequenze, l’unico meccanismo di magnetizzazione possibile è la rotazione degli spin entro i domini. Questo meccanismo prende sempre la forma di una risonanza.

1.6 Risonanza Ferromagnetica

Quando un campo magnetico H viene applicato ad uno “*spinning electron*” il vettore del momento angolare dell’elettrone formerà un dato angolo con la direzione del campo e poiché al momento angolare è associato un momento magnetico l’elettrone sarà soggetto ad una coppia di forze di torsione ed inizierà a precedere intorno alla direzione del campo con una frequenza angolare chiamata frequenza di Larmor (ω_L).

$$\omega_L = \gamma \mu_0 H \quad (1.18)$$

Nel caso di materiali ferro-o ferri magnetici gli spin sono fortemente accoppiati entro la regione di un dominio, ma quando il campo applicato ha una grande intensità la struttura a domini scompare ed il materiale possiede un vettore magnetizzazione M_s che precessa intorno ad H alla frequenza di Larmor. A causa dell'accoppiamento spin-reticolo l'energia di precessione è costantemente dissipata e conseguentemente M_s spiralizza attorno alla direzione in cui è stato applicato il campo (figura 1.17 (a)). Il moto di precessione può essere mantenuto applicando contemporaneamente al campo statico un adatto campo a radiofrequenza. Se il campo statico è applicato lungo l'asse z (H_z) ed il campo a radiofrequenza (H_{rf}) è applicato nel piano xy e ruota nello stesso verso e alla stessa frequenza della precessione si verifica il fenomeno della risonanza (risonanza ferromagnetica) ((figura 1.17 (b)).

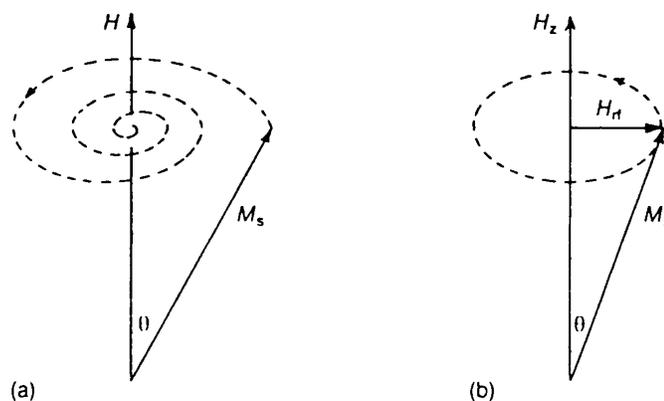


Figura 1.17 Moto di precessione della magnetizzazione: (a) M_s spiralizza attorno alla direzione del campo applicato; (b) Il moto di precessione è mantenuto attraverso l'applicazione di un campo a radiofrequenza.

Il campo statico che determina la frequenza di Larmor è dato dalla somma del campo esterno applicato, del campo demagnetizzante e del campo d'anisotropia e viene chiamato campo effettivo (H_e). In figura 1.18 sono mostrati i valori di H_e per i quali si verifica il fenomeno della risonanza nella maggior parte dei dispositivi di comunicazione e nelle bande di frequenza dei radar.

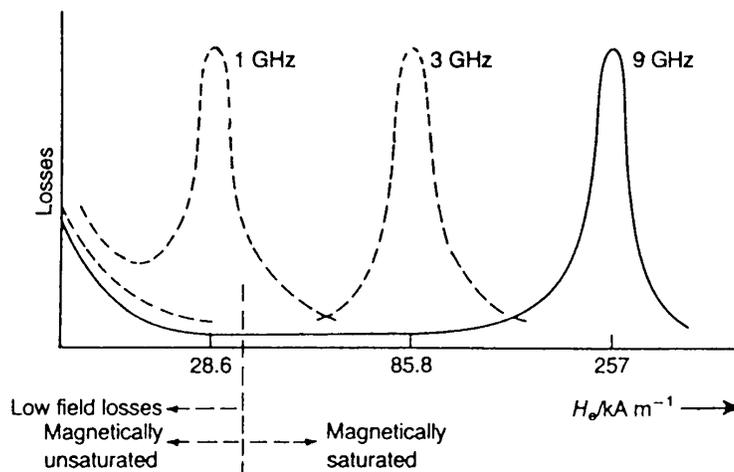


Figura 1.18 Valori del campo effettivo (H_e) per i quali si verifica il fenomeno della risonanza in importanti bande di frequenza

Quando vengono applicati campi di piccola intensità, la ferrite non è saturata magneticamente e si verificano perdite a banda larga (*low-field losses*). Queste perdite hanno origine poiché il campo a radiofrequenza risona con la magnetizzazione nei singoli domini che precede intorno al campo d'anisotropia (H_a). Questo fenomeno di risonanza si verifica in un intervallo di frequenze compreso tra $\mu_0 \gamma H_a$ e $\mu_0 \gamma (H_a + M_s)$, quindi per evitare l'insorgenza delle perdite a campi bassi, in applicazioni a basse frequenze, H_a e M_s devono essere di piccola entità.

Gli esperimenti di risonanza vengono generalmente condotti saturando il campione con un campo di grande intensità generato da una corrente continua (campo dc) ed applicando perpendicolarmente ad esso, un campo di piccola intensità ad una frequenza costante, prodotto da una corrente alternata (campo ac). Il campo dc viene poi fatto variare lentamente per raggiungere le condizioni di risonanza e si misura l'assorbimento di potenza nel campione. La risonanza viene quindi rappresentata come l'assorbimento di potenza in funzione del campo dc per una data e costante frequenza.

La larghezza dei picchi di risonanza misurata a metà altezza (ΔH) dovrebbe essere in generale la più piccola possibile in modo da rendere il range di frequenze entro il quale avviene l'interazione della radiazione con la ferrite molto stretto e minimizzare in questo modo le perdite di inserzione; tuttavia ci sono certe applicazioni a banda larga dove ciò non è richiesto. Nei dispositivi che lavorano a 1-2 GHz, nell'intorno della frequenza di

risonanza ferromagnetica, la larghezza di linea di risonanza ferromagnetica è generalmente espressa come ΔH_{-3dB} [14, 21] (figura 1.19).

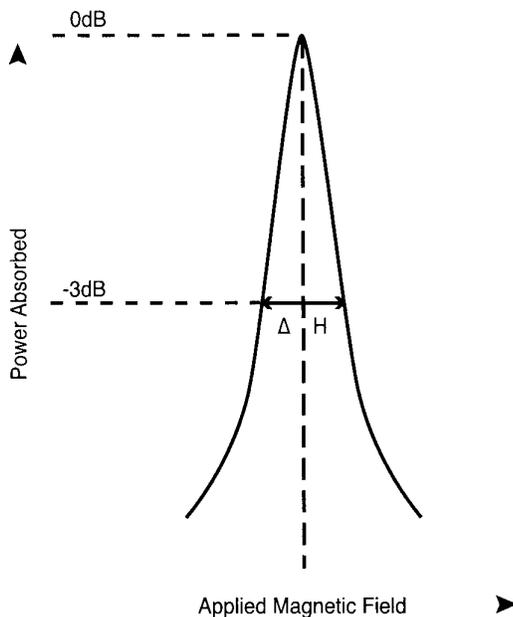


Figura 1.19 Assorbimento di potenza in funzione del campo dc

Il valore di ΔH_{-3dB} è di fondamentale importanza nel determinare il rendimento delle ferriti, descrive le perdite magnetiche ed è un importante parametro per il controllo qualità nella produzione delle ferriti per applicazioni a microonde.

I principali contributi alla larghezza della linea sono:

1. la larghezza di linea intrinseca del cristallo singolo
2. effetti addizionali che hanno luogo in materiali policristallini e sono influenzati dall'anisotropia magnetocristallina e da caratteristiche microstrutturali

In un materiale policristallino, ogni cristallite è soggetto al proprio campo effettivo che è in parte determinato dall'anisotropia magnetocristallina. A causa delle differenti orientazioni dei cristalliti ci sarà una distribuzione di frequenze di risonanza. Maggiore è l'anisotropia maggiori saranno le larghezze di linea. Anche pori, inclusioni e seconde fasi costituenti disturbano i campi effettivi locali causando un ulteriore allargamento di linea.

L'effetto della porosità sulla larghezza di linea di risonanza può essere espressa dalla relazione 1.19.

$$\Delta H_p = 1.5 M_s p (1 - p) \quad (1.19)$$

dove p è la frazione di volume della porosità.

In figura 1.20 è riportata la variazione di ΔH in funzione della densità, ricavata sperimentalmente su campioni di YIG policristallini ottenuti per coprecipitazione [4].

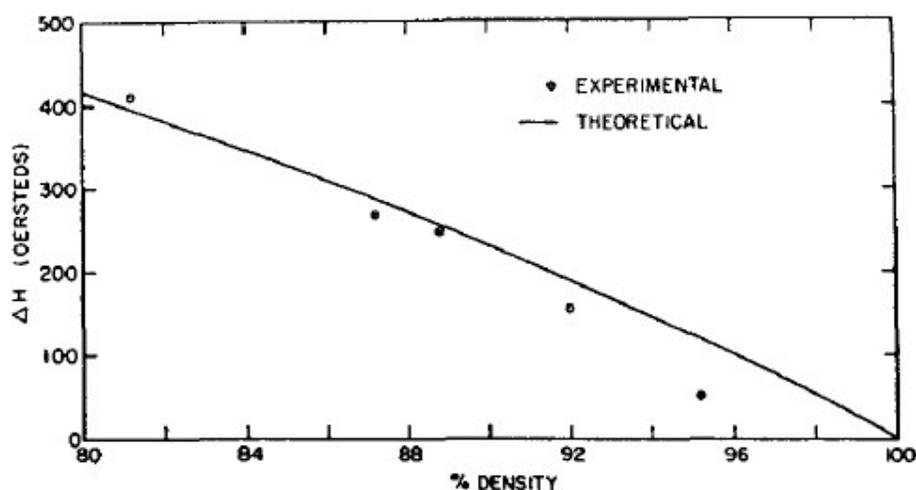


Figura 1.20 Larghezza di linea di risonanza ferromagnetica in funzione della densità per campioni di YIG preparati per coprecipitazione. I pallini rappresentano i valori sperimentali la retta rappresenta l'allargamento di linea dovuto alla presenza di porosità secondo la teoria di Schlomann

Secondo questi studi la larghezza di linea intrinseca di YIG policristallino e completamente non poroso è stata stimata pari a 20-30 Oe.

Ulteriori contributi all'allargamento di linea sono la presenza di impurezze e rugosità superficiali. Quindi è evidente che un composto costituito da un'unica fase e con una microstruttura esente da porosità è caratterizzato da una piccola larghezza di linea. Studi condotti su campioni di YIG di diversa composizione hanno mostrato che il valore di ΔH aumenta considerevolmente nei campioni caratterizzati da una carenza di ferro mentre i campioni stechiometrici o contenenti un leggero eccesso di ferro sono caratterizzati da valori minori di ΔH , quindi da minori perdite magnetiche (figura 1.21) [22].

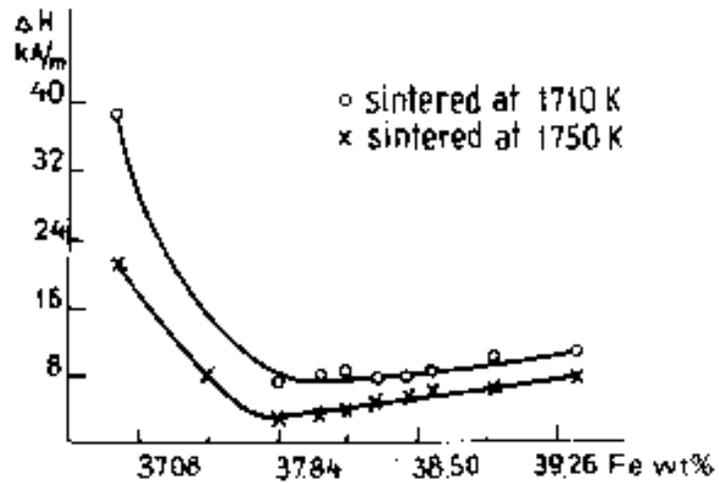


Figura 1.21 Larghezza di linea di risonanza ferromagnetica in funzione del contenuto di ferro (wt%) di campioni di YIG, sinterizzati a due differenti temperature; 37.84% corrisponde alla composizione stechiometrica

Kuanr et al. [8] hanno effettuato misure della larghezza di linea di risonanza ferromagnetica su garnet YGdIG di diversa composizione ed hanno trovato che il valore di ΔH aumenta con il contenuto di Gd^{+3} , lentamente per piccole concentrazioni (minori di 1.1 ioni per unità di formula), e bruscamente per quantità maggiori (figura 1.22).

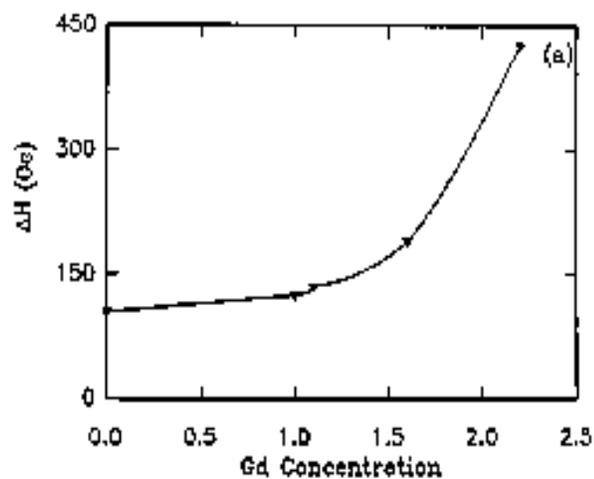


Figura 1.22 ΔH in funzione del contenuto di Gd^{+3} in YIG

(b) Tecniche di preparazione dei garnet

Il primo stadio nella produzione dei garnet è la preparazione delle polveri. Queste possono essere ottenute attraverso il processo ceramico convenzionale oppure tramite tecniche alternative, tra cui diverse metodologie chimiche. Il principale vantaggio nell'utilizzare delle metodologie chimiche rispetto al processo convenzionale, risiede nel fatto che in questo modo è possibile ottenere polveri caratterizzate da elevata purezza e sinterizzabilità, omogenee nella composizione. Gli stadi successivi a quello della preparazione delle polveri sono la formatura, la sinterizzazione e la finitura.

1.7 Preparazione delle polveri

- **Processo ceramico convenzionale**

Le polveri vengono generalmente preparate a partire dall'ossido $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e dagli ossidi dei cationi (R_2O_3) presenti nella ferrite desiderata. L'ossido $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e gli ossidi precursori vengono mescolati e macinati. Per aumentare il grado di mescolamento, questa operazione viene generalmente effettuata utilizzando sospensioni liquide (acquose o alcoliche) delle polveri di partenza. La sospensione viene successivamente essiccata. Con questo processo non è possibile ottenere polveri molto fini, anche dopo prolungata macinazione si raggiungono al massimo dimensioni pari a $0,2\ \mu\text{m}$, ed è praticamente impossibile ottenere particelle di dimensioni omogenee [2].

Gli ossidi, una volta mescolati e macinati, vengono calcinati dando luogo alla polvere di garnet secondo la seguente reazione (1.20):



Nella preparazione di YIG, l' Y_2O_3 e l' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vengono calcinati a 1200°C - 1300°C in aria per 2 ore [23, 24, 25, 26] e successivamente macinati.

- **Coprecipitazione**

Questa tecnica si basa sulla preparazione di soluzioni acquose di cloruri, nitrati o solfati di Fe^{3+} e dei cationi costituenti la ferrite, nelle concentrazioni richieste dalla stechiometria del composto, e sulla simultanea precipitazione dei cationi metallici in forma di idrossidi attraverso l'aggiunta di una base (NaOH , NH_4OH). Si può aggiungere sia la base alla

soluzione dei cationi fino al raggiungimento di un pH superiore a quello di precipitazione degli idrossidi corrispondenti (metodo diretto) sia la soluzione dei sali precursori ad una soluzione acquosa portata ad un pH superiore a quello di precipitazione degli idrossidi di tutti i cationi (metodo inverso). Col metodo inverso si ottengono precipitati più omogenei e viene necessariamente adottato quando i vari ioni hanno pH di precipitazione molto differenti [27]. Una possibile causa di disomogeneità nel prodotto ferritico finale può essere attribuita al cambiamento del valore del pH durante la precipitazione. Gli idrossidi dei metalli hanno infatti diversa solubilità a seconda del valore pH ed è importante quindi controllare eventuali variazioni di questo parametro aggiungendo lentamente la soluzione dei cationi metallici alla soluzione alcalina. Il precipitato ottenuto, viene quindi lavato, filtrato, essiccato e successivamente calcinato in aria al fine di ottenere gli ossidi. L'idrossido di ferro $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ si decompone con la temperatura a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite) che è più reattiva di $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ematite) impiegata nel processo tradizionale [2]. La maghemite ha la stessa composizione chimica dell'ematite ma la struttura cristallina è simile a quella della magnetite, è una fase termodinamicamente metastabile e si converte in ematite se riscaldata ad una temperatura superiore a $\sim 250^\circ\text{C}$.

La tecnica di coprecipitazione consente una miscelazione dei diversi componenti più omogenea rispetto al processo tradizionale basato sull'uso di ossidi [28, 29], permette di ottenere polveri con un grado di purezza elevato, in cui i rapporti stechiometrici tra i costituenti possono essere accuratamente controllati entro l'1% di errore, e costituite da particelle caratterizzate da una stretta distribuzione dimensionale, compresa fra 50-500 nm [2]. Nella maggior parte dei casi, nei sistemi contenenti ossidi di ittrio e ferro, l'ortoferrite (YFeO_3) è presente come fase secondaria [30], utilizzando questa tecnica c'è la possibilità di preparare garnet senza apprezzabili impurezze di ortoferrite [31].

Nella letteratura internazionale sono stati pubblicati diversi articoli riguardanti la preparazione di YIG attraverso questa tecnica [4, 28, 29, 32, 33, 34, 35], nessuno relativo alla preparazione di garnet in cui il gadolinio sostituisce parzialmente l'ittrio.

Jafellicci et al. [29] hanno ottenuto YIG a partire sia da una soluzione di cloruri di Fe^{3+} ed Y^{3+} in acido cloridrico 0,01M che da una soluzione acquosa dei nitrati metallici. Queste soluzioni sono state preparate impiegando una quantità stechiometrica dei sali di Fe^{3+} e Y^{3+} , e riscaldando a 90°C . Successivamente, mediante aggiunta di urea o ammoniaca, è stato aumentato il PH della soluzione in maniera da far avvenire l'idrolisi. Polivinilpirrolidone (PVP) e $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ sono stati aggiunti per evitare una anche parziale agglomerazione delle particelle di precipitato [36]. La polvere di YIG amorfa

ottenuta è stata poi essiccata e riscaldata a 1100°C per un'ora in modo da ottenere un composto cristallino. *Ahn et al.* [33] hanno utilizzato una variante di questa tecnica per la preparazione di YIG. Nell'articolo citato, l'agente precipitante viene prodotto in seno alla soluzione dei nitrati metallici, attraverso una reazione che coinvolge la decomposizione termica dell'urea. Il prodotto calcinato a 900°C per 6 ore è costituito da ossido di ferro, YIG cubico e $YFeO_3$, mentre innalzando la temperatura di calcinazione a 1200°C e mantenendo sempre un tempo di permanenza alla temperatura di picco di 6 ore è stato ottenuto solamente YIG cubico.

- **Metodo dei precursori**

Il metodo dei precursori permette un controllo accurato della stechiometria. Si basa sulla sintesi di un composto precursore contenente i reagenti nella stechiometria richiesta, il quale, sottoposto a trattamento termico, si decompone producendo la ferrite desiderata. *Veitch* ha preparato YIG utilizzando la tecnica dei precursori organici [37]. Le miscele stechiometriche di $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ vengono disciolte in glicerolo e la soluzione risultante è fatta reagire con acido malonico. Il precursore organometallico consiste in una miscela dei nitrati metallici disciolti in una matrice di poliestere di glicerolo e di acido malonico (GLMA = glycerol-malonic acid precursor). Dalla decomposizione termica del precursore alla temperatura di 800°C è stato ottenuto YIG cristallino come maggiore componente insieme a $YFeO_3$ e Fe_2O_3 , presenti come fasi secondarie, che reagiscono lentamente per dare YIG a più alte temperature.

- **Processo Sol-Gel**

La tecnica sol-gel può essere applicata ad un'ampia varietà di materiali. Questo metodo offre la possibilità di controllare la distribuzione di dimensioni delle particelle ed anche la loro forma. Inizialmente si prepara un *sol* mescolando delle soluzioni concentrate dei cationi costituenti la ferrite con un solvente organico che funge da mezzo disperdente. Al posto delle soluzioni è anche possibile utilizzare delle sospensioni colloidali. Il *sol* viene destabilizzato dall'aggiunta di acqua, che modifica il suo pH riducendo in questo modo la repulsione fra le particelle. Ne consegue un elevato aumento di viscosità del sistema fino alla formazione di un *gel*. Dalla destabilizzazione del *sol* si possono ottenere due diversi tipi di *gel* a seconda di quanta acqua viene aggiunta e con che velocità. Se l'acqua viene utilizzata in eccesso e aggiunta velocemente si forma un *gel* costituito da un network continuo di aggregati di particelle (*aquagel* o *gel colloidale*), se invece viene utilizzata in

piccole quantità e aggiunta lentamente, avviene una reazione di condensazione-polimerizzazione ed il *gel* che si forma prende il nome di *gel polimerico o alcogel*. Il passaggio successivo è la rimozione del mezzo disperdente. Se tale operazione viene effettuata velocemente facendo passare piccole gocce del *gel* attraverso una colonna riempita con un alcool si ottiene una polvere (polvere xerogel). La dimensione delle particelle che costituiscono la polvere xerogel dipende dal tipo di solvente organico utilizzato, dalla temperatura e dalla velocità di rimozione del liquido. Il processo sol-gel ha come unico svantaggio l'alto costo dei materiali utilizzati.

Un altro tipo di processo SOL-GEL è il metodo *Pechini* [38] in cui come precursore è utilizzata una soluzione contenente sali inorganici metallici, glicole etilenico e acido citrico come agente chelante. Le reazioni coinvolte in questo processo sono un'esterificazione tra l'acido citrico ed il glicole etilenico e la formazione di complessi tra l'acido citrico e gli ioni metallici.

In letteratura sono presenti diversi articoli relativi alla preparazione di garnet attraverso questa tecnica [39, 40, 41, 42]. Ad esempio RIGs sono stati preparati con questo metodo da *Matsumoto et al.* [42] utilizzando come sol iniziale una soluzione dei nitrati dei cationi costituenti il garnet. La formazione del gel viene promossa aggiungendo una piccola quantità di glicole etilenico. Dopo aver fatto evaporare l'alcool a $\approx 80^{\circ}\text{C}$, il gel essiccato viene riscaldato a 110°C in aria, in modo da favorire l'espulsione di NO_x , e successivamente calcinato a diverse temperature fino a 900°C . La formazione di YIG è apprezzabile per temperature maggiori di 700°C . *Vaquero et al* [39] hanno utilizzato questa tecnica per la sintesi di $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ impiegando due differenti agenti complessanti (acido citrico e acido malonico) e aggiungendo due differenti alcoli (glicole etilenico e glicerolo). I migliori risultati sono stati ottenuti utilizzando il *gel* preparato da una soluzione a pH 2 con acido citrico. Ad una temperatura superiore a 650°C hanno ottenuto nanoparticelle cristallizzate di YIG. La dimensione media delle particelle, che dipende dal trattamento termico effettuato, va da 30 a 500 nm. E' stato osservato che i campioni riscaldati al di sotto di 650°C contenevano dei carbonati e avevano una struttura con un minore grado di cristallinità. E' stato inoltre rilevato che, se la calcinazione viene effettuata ad una temperatura superiore a 800°C , le particelle ultrafine crescono e fondono insieme a formare, talvolta, particelle policristalline.

- **Calcinazione o pirolisi di soluzioni nebulizzate nello spray-dryer**

Il processo di spray-drying rende possibile l'ottenimento di particelle sferiche che favoriscono lo scorrimento delle polveri sia durante il riempimento dello stampo che durante la pressatura, facilitando in questo modo la formazione di *verdi* con densità uniforme.

La tecnica si basa sulla preparazione di una soluzione o sospensione acquosa (slurry) dei precursori della ferrite, dalla quale viene fatto evaporare il solvente. Allo scopo di ottenere particelle di piccole dimensioni, la soluzione viene prima atomizzata ad alte pressioni in goccioline del diametro di 100-500 μm , che assumono forma sferica per effetti di tensione superficiale. La soluzione nebulizzata viene successivamente essiccata per contatto con un flusso di gas inerte riscaldato. L'alto valore del rapporto fra l'area superficiale ed il volume della goccia permette una rapida evaporazione del solvente e la formazione di una polvere secca. Le polveri che si ottengono con questa tecnica sono generalmente costituite da particelle di dimensioni dell'ordine dei 100 nm. In figura 1.23 è riportata una rappresentazione schematica dello spray-dryer.

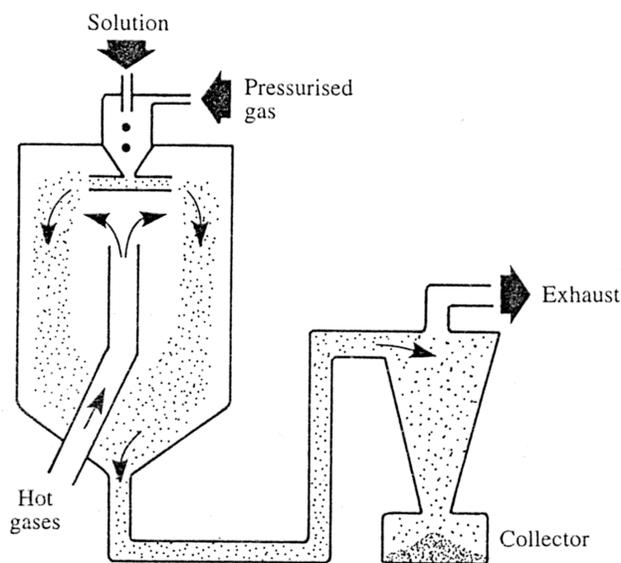


Fig. 3.4. Schematic spray-drying equipment.

Figura 1.23 Rappresentazione schematica dello spray-dryer

A seconda del tipo di sospensione/soluzione utilizzata e dei parametri impiegati durante il processo, varia la distribuzione della dimensione delle particelle raccolte [43, 44, 45].

Nel caso si parta da una sospensione, la sua preparazione è un punto chiave nella produzione di ceramici per spray-drying [46], in quanto è indispensabile ottenere una perfetta dispersione delle particelle solide nell'acqua. In genere è più conveniente partire da elevate concentrazioni di precursore, in quanto risulta minore la quantità di acqua da evaporare e maggiore la quantità di polvere ottenuta.

Le polveri ottenute vengono poi sottoposte a trattamenti termici per ottenere il materiale ceramico desiderato.

Particelle di YIG del diametro di 0,25 μm sono state ottenute da *Matsumoto et al.* [47] attraverso la pirolisi di una soluzione acquosa dei nitrati di ferro e ittrio precedentemente nebulizzata nello spray-drier. Le goccioline della soluzione vengono introdotte in un reattore a 800 °C in corrente di N_2 . Le particelle così ottenute sono amorfe, particelle cristalline si possono però ottenere dopo calcinazione a temperature superiori a 950°C. Una modificazione di questa tecnica, impiegata nella preparazione di GdIG, è l'aerosol [48], che permette di ottenere particelle di dimensioni di 0,05-1 μm .

Nel caso si parta da uno slurry degli ossidi dei cationi costituenti il garnet e si voglia ottenere il materiale attraverso una reazione allo stato solido durante il processo di sinterizzazione, per garantire una buona compattazione delle polveri e una buona resistenza del verde può essere opportuno aggiungere alle polveri degli additivi [49]. La scelta del legante da impiegare è legata a diversi aspetti: costi, facilità di rimozione attraverso trattamenti termici, sensibilità alle condizioni ambientali come ad esempio l'umidità e, naturalmente, l'effetto sulla resistenza del verde. I leganti più comunemente utilizzati [50, 51] sono poli(vinilalcol), poli(etileneossido) e poli(etilenglicol). Il legante deve essere, se possibile, in soluzione. E' molto importante rimuovere particelle non disciolte [49] o non disperse, in modo che non siano presenti degli agglomerati di natura organica, la cui presenza darebbe luogo alla formazione di difetti che persistono anche dopo la sinterizzazione [46]. Tipicamente la quantità di legante che viene aggiunto è compresa fra 0,5 e 4 % in peso della polvere. Una eccessiva quantità di legante potrebbe essere difficile da eliminare creando perciò problemi durante la compattazione delle polveri [52]. L'aggiunta di additivi, per lo più leganti di natura organica, tende a modificare la forma e le dimensioni delle gocce ottenute durante l'atomizzazione.

- **Sintesi per combustione**

Questo nuovo metodo di preparazione di polveri fini utilizza una reazione redox esotermica che avviene tra i nitrati metallici (ossidanti) e la tetraformal trisazina, $C_4H_{16}N_6O_2$ (TFTA) o l'acido ossalico diidrazina $C_2H_6N_4O_2$ (ODH). In questo processo una quantità stechiometrica dei nitrati precursori viene sciolta nella minima quantità di acqua, vengono poi aggiunti TFTA o ODH e il sistema viene riscaldato a $350^\circ C$ in muffola. Dopo bollitura e accensione della miscela si ottiene in pochi minuti un residuo di spinello. Per ottenere una buona combustione, deve essere utilizzata una velocità di riscaldamento di almeno $75^\circ C/min$. YIG a singola fase è stato ottenuto riscaldando il residuo della combustione a $850^\circ C$ per 6 ore. Le particelle ottenute hanno dimensioni di 10-30 nm, in generale si ottengono particelle più piccole se viene utilizzato l' ODH [2].

- **Metodo idrotermale**

Attraverso il metodo idrotermale è possibile preparare particelle fini di YIG a basse temperature, senza passare per il processo di calcinazione. La cristallizzazione della ferrite è controllata da un meccanismo di dissoluzione-precipitazione. I materiali precursori, sotto forma di gel o precipitati, vengono portati in soluzione in un recipiente sotto pressione, bomba idrotermale, in modo da formare i nuclei di una nuova fase attraverso precipitazione. Il grado di dissoluzione, ad una determinata pressione e temperatura, dipende dalla solubilità di ciascun materiale nell'ambiente idrotermale. E' possibile preparare YIG con questo metodo a partire dagli ossidi di ferro e di ittrio in soluzione di NaOH [53, 54, 55]. Il prodotto così ottenuto risulta però stabile solo in un ristretto intervallo di temperatura intorno a $725^\circ C$, inoltre la concentrazione della base utilizzata nel processo (NaOH) influenza fortemente lo sviluppo del prodotto.

Recentemente questo stesso metodo è stato riproposto da *Cho et al.* [56] utilizzando come precursori, soluzioni 1 M di $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ e $Fe(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. La soluzione viene idrolizzata portando il pH da 7,5 a 11,5 per mezzo di NH_4OH o NaOH, ottenendo un precipitato bruno e amorfo. Per assicurare una idrolisi completa la soluzione viene posta sotto agitazione per 1 ora circa. Successivamente è introdotta nella bomba idrotermale e riscaldata in forno, alla velocità di $2^\circ C/min$, fino a $200-250^\circ C$ per 6 ore. Dopo raffreddamento, la soluzione viene filtrata e lavata utilizzando acqua deionizzata per eliminare gli ioni ammonio.

- **Processo dei citrati**

Campioni di YIG e YIG-Gd sono stati preparati attraverso il processo dei citrati [57]. Quantità stechiometriche degli ossidi di ittrio e gadolinio vengono sciolti in acido nitrico 5 N, la soluzione è fatta evaporare fino ad essiccamento, il solido essiccato viene risciolto in acqua. Vengono aggiunte le quantità richieste di citrato ferrico e acido citrico in soluzione acquosa. L'acido citrico è aggiunto in eccesso. La miscela è mantenuta a 120°C fino ad essiccamento per dare il precursore. Fino alla temperatura di 500°C ha luogo la decomposizione del precursore negli ossidi costituenti, il campione YIG è amorfo fino a 650°C, il campione YIG-Gd(0,5) fino a 600°C. Nei campioni scaldati fino a 700-800-900°C sono presenti come fasi secondarie α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ o Fe₃O₄.

- **Sintesi alle microonde**

Campi elettromagnetici possono penetrare e propagarsi attraverso molti materiali. L'interazione di questi campi con le cariche libere e localizzate all'interno di un legame, e con i momenti magnetici, causa un trasferimento di energia capace di rendere possibili trattamenti termici. Un vantaggio particolarmente importante di questo tipo di riscaldamento è che esso avviene normalmente all'interno del corpo sottoposto ad irraggiamento con una dipendenza pressoché nulla dalla conducibilità termica del materiale.

RIGs sono stati sintetizzati esponendo a delle radiazioni a microonde di frequenza 2,45 GHz e potenza 300W, delle miscele di R₂O₃ (R= Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) e Fe₃O₄ di composizione stechiometrica (Fe/R=5/3) e con un piccolo eccesso di Fe₃O₄

$\left(\frac{Fe}{R} = \frac{5(1+x)}{3}\right)$ (x = 0, 10, 20 %) [18, 58]. Durante l'esposizione alla radiazione MW la

miscela si trova all'interno di un tubo di vetro o quarzo posto in rotazione (30 rpm). Per i campioni in cui x è pari al 0-10%, la cristallizzazione del garnet RIG (R = Y, Sm, Eu, Gd, Dy) è avvenuta ad una temperatura inferiore a 900K, in pochi minuti, contemporaneamente alla cristallizzazione di YFeO₃ o R₂O₃. Nel caso di RIG (R = Ho, Er, Yb) la sintesi avviene solo con un eccesso del 20%.

1.8 Formatura

In questa fase le polveri vengono utilizzate per la produzione di un pezzo, il “verde”, che ha la stessa forma del prodotto che si vuole ottenere alla fine ma dimensioni maggiori per tener conto del ritiro che avviene durante la sinterizzazione.

Durante questa fase le polveri vengono pressate in modo da ottenere un’alta densità di impacchettamento delle particelle. È importante che la superficie di contatto fra le particelle sia grande, in modo da favorire la diffusione durante il processo di sinterizzazione, e che i pori siano piccoli, quindi più facili da eliminare durante il successivo processo di densificazione. La densità di impacchettamento delle particelle è correlata alla resistenza meccanica del verde [2]. In particolare la resistenza meccanica aumenta al diminuire della distanza tra le particelle ed al diminuire delle dimensioni di quest’ultime. Una estesa distribuzione di dimensioni permetterebbe un impacchettamento migliore, però avrebbe effetti negativi per la crescita dei grani così è preferibile ottenere particelle piccole di dimensioni omogenee. L’utilizzo di alte pressioni favorirebbe la resistenza del verde diminuendo la distanza tra le particelle, d’altra parte una pressione eccessiva può portare ad una densità non omogenea, che si riflette poi nella formazione di difetti. Generalmente prima della pressatura si aggiungono alle polveri dei leganti in concentrazioni minori del 5 wt%, nelle ferriti viene usato generalmente il PVA. I leganti favoriscono lo scorrimento delle particelle e l’impacchettamento, presumibilmente formando legami del tipo particella-legante-particella. Durante la sinterizzazione il legante si decompone e viene eliminato. Possono essere utilizzate differenti tecniche di formatura.

- **Pressatura uniassiale e pressatura uniassiale a caldo**

La tecnica più semplice di formatura del verde è la pressatura uniassiale. Le pressioni che vengono generalmente applicate sono di ~ 5-150 MPa. Durante il processo, la frizione fra la polvere e le pareti dello stampo può causare un flusso disomogeneo di particelle che si riflette nella formazione di gradienti di pressione e densità nel verde. Polveri fini (< 0,1 μm) sono spesso difficili da pressare perchè formano facilmente degli agglomerati e tendono ad arrangiarsi in impacchettamenti disomogenei. La pressatura uniassiale può anche essere effettuata a caldo (HP). Durante il processo, a seconda delle temperature adottate, può anche avvenire la sinterizzazione del materiale (Hot press sintering). Le pressioni applicate favoriscono il riarrangiamento delle particelle contribuendo al

processo di densificazione ed influenzano poco la crescita dei grani. E' possibile ottenere corpi densi a temperature alle quali la crescita dei grani è trascurabile.

E' un eccellente metodo per produrre garnet ad elevata densità e permette di ottenere microstrutture fini con una distribuzione di dimensioni dei grani uniforme. *Shaari et al.* [59] hanno ottenuto YIG con una densità prossima al valore teorico (5.17 g/cc) attraverso pressatura uniassiale a caldo (100 MPa, 1200°C) delle polveri ottenute attraverso il processo ceramico convenzionale, presinterizzate a 1250°C e successivamente rimacinate.

- **Pressatura isostatica**

Il metodo della pressatura isostatica è stato sviluppato per ovviare ai problemi di frizione nella pressatura uniassiale. La polvere viene inserita in uno stampo flessibile ed immersa in un fluido alla pressione di 100-250 MPa. In questo modo la compattazione avviene in maniera omogenea ed è possibile ottenere prodotti di forma complessa con densità uniforme utilizzando minori quantità di legante rispetto alla pressatura uniassiale. Le polveri che possono essere pressate in questo modo devono poter scorrere facilmente e non devono formare agglomerati. Tali requisiti sono propri delle polveri ottenute per spray-drying [60]. Una variazione di questa tecnica è la pressatura isostatica a caldo (HIP), in cui simultaneamente all'applicazione della pressione viene fornito calore.

1.9 Sinterizzazione

La sinterizzazione consiste in un trattamento termico, con o senza applicazione di pressioni esterne, mediante il quale un sistema di particelle individuali o un corpo poroso modifica le sue proprietà evolvendo verso uno stato di massima densità e minima porosità. Durante il processo avviene la formazione microstrutturale e macrostrutturale del prodotto finito. La porosità è il parametro basilare per la descrizione del processo di sinterizzazione dei materiali ceramici. Durante questa fase possono anche avvenire trasformazioni di fase e reazioni chimiche.

Da un punto di vista termodinamico, la forza motrice che determina la trasformazione di polveri compattate (verde) in un solido denso è la riduzione di energia libera totale ΔG_t , espressa come somma di tre contributi (1.21):

$$\Delta G_t = \Delta G_v + \Delta G_b + \Delta G_s \quad (1.21)$$

- ΔG_v è la variazione di energia libera di volume
- ΔG_b è la variazione di energia libera per la riduzione dei bordi di grano
- ΔG_s è la variazione di energia libera per la riduzione di superficie

Il termine preponderante è la riduzione di energia libera superficiale espressa attraverso la relazione (1.22):

$$\Delta G_s = \gamma \Delta A \quad (1.22)$$

dove γ è l'energia superficiale e ΔA è la variazione dell'area superficiale.

Nei garnet la sinterizzazione è condotta allo stato solido. Attraverso questo meccanismo di sinterizzazione, le particelle vengono saldate le une alle altre in seguito a processi di diffusione a temperature molto elevate, ma comunque inferiori al punto di fusione. I processi di diffusione atomica avvengono in corrispondenza delle superfici di contatto tra le particelle con conseguente formazione di colli. Nel corso della sinterizzazione il collegamento delle diverse particelle attraverso i colli porta alla formazione di grani che si ingrandiscono a spese delle particelle più piccole e della porosità presente che viene in questo modo progressivamente ridotta. Le dimensioni dei grani aumentano all'aumentare del tempo di sinterizzazione e della temperatura.

Il processo si può suddividere in tre stadi:

- stadio iniziale (fino al 3% del ritiro): si osserva un riarrangiamento delle particelle e l'inizio della formazione di colli in corrispondenza dei punti di contatto tra queste, che sono i punti a maggiore energia superficiale ed in corrispondenza dei quali può avvenire trasporto di materia (figura 1.24).
- stadio intermedio (fino al 92% della densità teorica): si osserva una crescita dei colli tra le particelle, una diminuzione della porosità ed un avvicinamento tra i centri delle particelle, che causa un ritiro equivalente alla riduzione di porosità. I bordi dei grani cominciano a muoversi di modo che un grano cresca a scapito di quelli adiacenti. Questo movimento permette un ulteriore arrangiamento della struttura con formazione di altri colli e ulteriore riduzione della porosità. Questo stadio procede fino a che esiste una interconnessione tra i pori (figura 1.25).

- stadio finale: la porosità residua viene eliminata per diffusione delle vacanze lungo il bordo dei grani (figura 1.26).

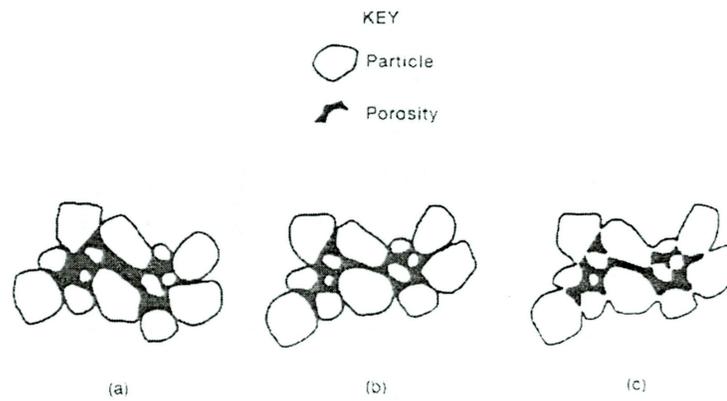


Figura 1.24 Trasformazioni che avvengono durante lo stadio iniziale della sinterizzazione: (a) particelle iniziali, (b) riarrangiamento, (c) formazione dei colli

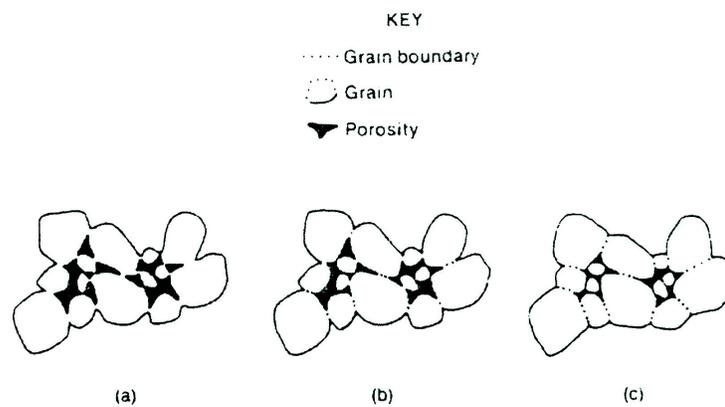


Figura 1.25 Trasformazioni che avvengono nel secondo stadio della sinterizzazione: (a) crescita dei colli e ritiro, (b) formazione dei bordi di grano, (c) ulteriore crescita dei colli, formazione dei bordi di grano, ritiro e accrescimento dei grani

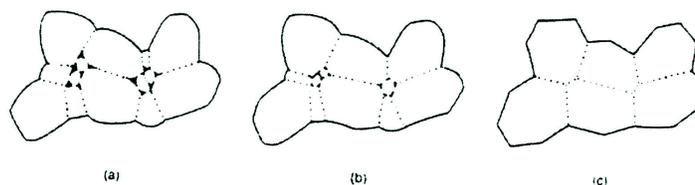


Figura 1.26 Trasformazioni che avvengono nello stadio finale della sinterizzazione: (a) crescita dei grani con pori discontinui, (b) crescita dei grani accompagnata da riduzione di porosità, (c) crescita dei grani con eliminazione della porosità

Talvolta per ottenere una buona densificazione è necessario l'utilizzo di additivi di sinterizzazione. Alcuni, chiamati additivi insolubili, si ancorano nei punti di contatto tra i grani inibendone una eventuale crescita discontinua ed esagerata, altri riducono la temperatura di sinterizzazione formando una fase liquida che può, sia agire da legante sia reagire con la fase solida. Prima della pressatura, *Kim et al.* hanno aggiunto alle polveri di YIG, ottenute attraverso il processo convenzionale, additivi a basso punto di fusione quali Bi_2O_3 o una miscela di CuO e B_2O_3 [23]. Questi additivi sono stati utilizzati sia per abbassare la temperatura di sinterizzazione del garnet, sia per migliorarne le proprietà alle microonde. Nella preparazione l' Y_2O_3 e l' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vengono pesati in quantità stechiometriche, mescolati in un mulino a palle e calcinati a 1473 K in aria per 2 ore. Alla polvere calcinata vengono quindi aggiunti Bi_2O_3 o una miscela di CuO e B_2O_3 in una quantità variabile dallo 0,5% al 2 % in peso, ed alcool polivinilico (PVA) come legante. Successivamente la polvere viene pressata a freddo a 150 MPa per ottenere il verde. L'aggiunta di Bi_2O_3 (0,5-2%), basso fondente, facilita la sinterizzazione in quanto permette la formazione di una piccola quantità di fase liquida al bordo del grano, e influenza il processo di crescita dei grani che raggiungono dimensioni variabili tra 1,8 a 2,5 μm [61, 23], effettuando la sinterizzazione per 2 ore in un intervallo di temperatura compreso tra 1500 K e 1650 K.

Nella preparazione dei garnet sono state anche effettuate sinterizzazioni in cui avvenivano delle reazioni chimiche (*Reaction Sintering*). Infine la sinterizzazione dei garnet può essere ottenuta esponendo il materiale alle microonde (*Microwave sintering*).

- **Reaction sintering**

La sinterizzazione può avvenire contemporaneamente a reazioni chimiche le quali non devono dar luogo ad un aumento di volume. Il vantaggio principale di far avvenire reazioni chimiche durante il processo di sinterizzazione di miscele di ossidi è l'alta "driving force" chimica, notevolmente superiore alla "driving force" delle sinterizzazioni convenzionali di sistemi a singola fase [62]. Tuttavia ci sono anche svantaggi come i cambiamenti di entalpia che influenzano la temperatura del campione, il mescolamento non uniforme che causa disomogeneità di composizione.

L'YIG può essere prodotto sinterizzando una miscela di polveri di Y_2O_3 e Fe_2O_3 in aria [63, 64, 65]. In questo caso, se si sceglie una temperatura di sinterizzazione inferiore a $1300^\circ C$, l'YIG si forma attraverso una fase intermedia, l'ortoferrite di ittrio ($YFeO_3$), e la reazione è controllata dalla diffusione degli ioni ferro all'interno dei grani di Y_2O_3 . La preparazione di RIGs attraverso reazioni allo stato solido richiede diversi step di macinazione di R_2O_3 e $\alpha-Fe_2O_3$, alte temperature (1500-1800 K) e lunghi tempi di sinterizzazione [18].

Torres *et al* [66] conducendo la sinterizzazione degli ossidi di ittrio e ferro a $1450^\circ C$ per 8 ore, in atmosfera di ossigeno e adottando basse pressioni parziali (P_{O_2} compresa tra 10^{-3} e 1 atm), hanno ottenuto garnet con una struttura cristallina caratterizzata da vacanze di ossigeno ed in cui sono presenti ioni Fe^{+2} che si posizionano nei siti ottaedrici (siti a).

In un altro lavoro [19] sono stati preparati diversi campioni di YIG sia attraverso la sinterizzazione degli ossidi Y_2O_3 e Fe_2O_3 che $YFeO_3$ e Fe_2O_3 . Le migliori densità sono state ottenute nei campioni preparati dall' $YFeO_3$ e Fe_2O_3 , negli altri campioni avveniva una crescita anomala dei grani e conseguente formazione di diversi pori.

- **Microwave sintering**

La sinterizzazione può essere effettuata anche esponendo il materiale a delle microonde [67]. Lin *et al.* [68], hanno esposto polveri compattate di YIG ad una radiazione a microonde di frequenza 2,45 GHz. In questo modo è stato possibile condurre la sinterizzazione a $1300^\circ C$ per 20 minuti con l'ottenimento di sinterizzati con una densità del 97,3%, costituiti dalla sola fase cubica e caratterizzati da una microstruttura con grani di piccole dimensioni (5-7 μm).

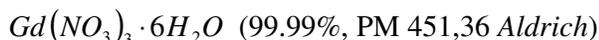
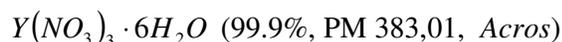
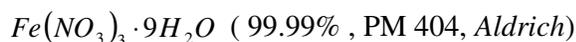
Procedura Sperimentale

(a) Materiali

2.1 Preparazione delle polveri di garnet

Polveri di garnet $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) e $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ (YGdIG) di diversa composizione (tabella 2.1) sono state ottenute con la tecnica di coprecipitazione. La composizione è stata variata sia in termini di rapporto Fe/Y e/o Fe/(Y+Gd) che in contenuto di gadolinio.

I materiali di partenza sono:



Soluzioni di Y^{3+} , Fe^{3+} e Y^{3+} , Fe^{3+} , Gd^{3+} , stechiometriche (Fe/Y e/o Fe/(Y+Gd)=1,67) e con diversi rapporti atomici sono state preparate sciogliendo i corrispondenti nitrati in 300 ml di acqua distillata a temperatura ambiente. Sono state utilizzate due diverse concentrazioni (0,25 M e 1 M). Ad esempio i campioni stechiometrici di $Y_{2,5}Gd_{0,5}Fe_5O_{12}$ sono stati ottenuti da una soluzione 0,25 M preparata sciogliendo 18,9375 g di $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 8,9768 g di $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e 2,1157 g di $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Il campione YG8, non stechiometrico è stato invece preparato da una soluzione 1M sciogliendo, 76,9660 g di $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e 29,3544 g di $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 14,8277 g di $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. E' stata effettuata una prova preliminare adottando la tecnica diretta successivamente, poiché con questa procedura gli idrossidi precipitano in tempi diversi a seconda del proprio pH di precipitazione, è stata adottata la coprecipitazione inversa, che garantisce una precipitazione contemporanea degli idrossidi.

Tabella 2.1

Per i diversi campioni sono riportati, il contenuto di gadolinio, il rapporto atomico, la concentrazione della soluzione di partenza e la tecnica di coprecipitazione utilizzata.

Campione	$Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ (x)	Fe/(Y+Gd) Nominale	Concentrazione (M)	Metodo
Y1	0	1,75	0,25	inverso
Y2	0	1,60	0,25	inverso
Y3	0	1,25	0,25	inverso
Y4	0	1,75	1	inverso
YG1	0,5	1,67	0,25	diretto
YG2	0,5	1,67	0,25	inverso
YG3	0,5	1,75	0,25	inverso
YG4	0,5	1,60	0,25	inverso
YG5	0,5	1,25	0,25	inverso
YG6	0,4	1,75	0,25	inverso
YG7	0,9	1,70	0,25	inverso
YG8	0,9	1,75	1	inverso

Le precipitazioni sono state effettuate a pH 10,5. Questa condizione assicura una precipitazione completa dei tre idrossidi ed è stata adottata in base a dati di letteratura che riguardano la preparazione, via coprecipitazione, di $Y_3Fe_5O_{12}$ [28, 29, 33].

Il valore del pH della soluzione è stato continuamente monitorato grazie all'impiego di un pHmetro elettronico. Nelle figure 2.1 e 2.2 sono riportati rispettivamente gli schemi della tecnica diretta ed inversa.

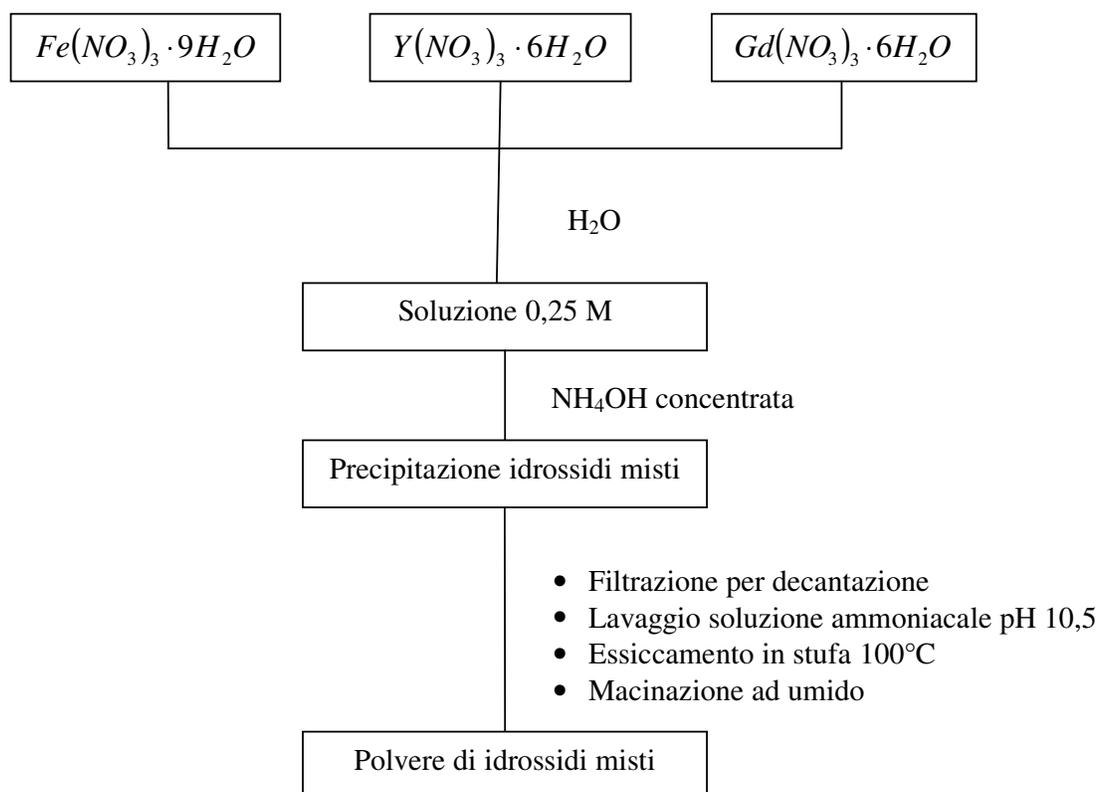


Figura 2.1 Schema della coprecipitazione diretta

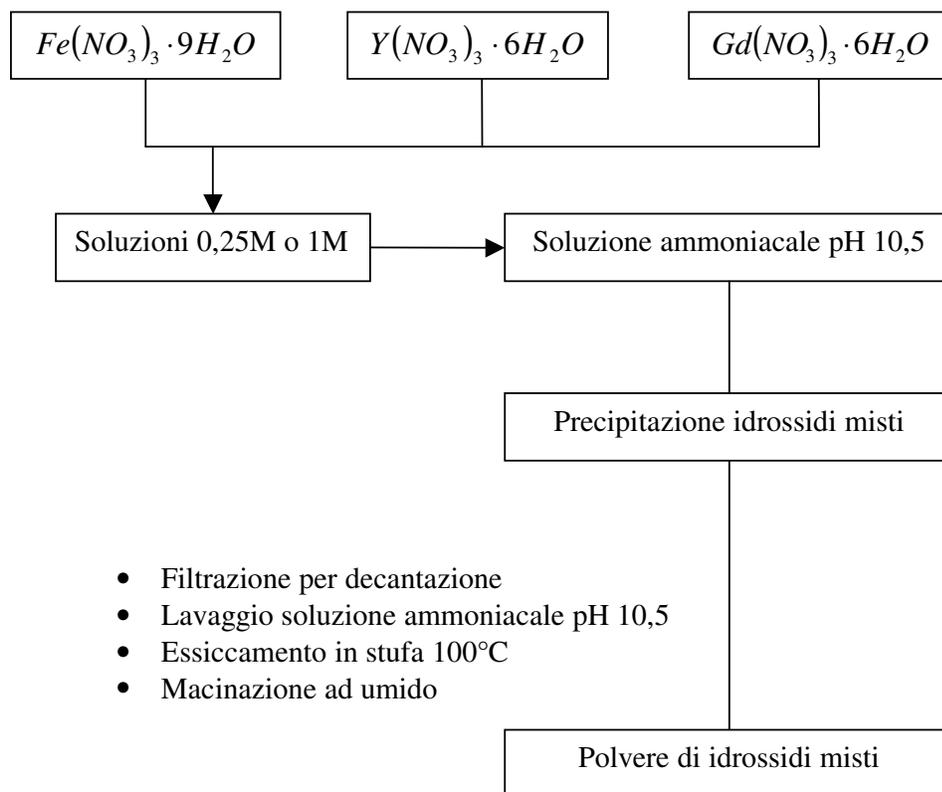


Figura 2.2 Schema della coprecipitazione inversa

- **Coprecipitazione diretta**

La precipitazione degli idrossidi misti è stata ottenuta a temperatura ambiente aggiungendo alla soluzione dei nitrati ammoniaci concentrata goccia a goccia, fino a raggiungere pH 10,5 e mantenendo il sistema in agitazione. Raggiunto il valore del pH di precipitazione il sistema è stato lasciato a digerire per 1 ora ed eventuali variazioni di pH sono state corrette con l'aggiunta di ammoniaci concentrati. Successivamente il precipitato, separato dalle acque madri per decantazione, è stato lavato con una soluzione ammoniacale a pH 10,5 allo scopo di eliminare eventuali nitrati rimasti adsorbiti, e filtrato sotto vuoto utilizzando un filtro a fascia nera. L'eventuale presenza di nitrati è stata controllata mediante saggio specifico eseguito sulle acque di lavaggio. Una volta accertata la completa eliminazione dei nitrati, il precipitato è stato essiccato in stufa alla temperatura di 100°C e successivamente macinato ad umido con alcool etilico in un mulino a palle per 24 ore.

- **Coprecipitazione inversa**

La soluzione dei nitrati metallici è stata aggiunta lentamente ad una soluzione di acqua e ammoniaci mantenuta al pH di precipitazione e ponendo il sistema in agitazione. Le variazioni di pH che hanno luogo durante l'aggiunta della soluzione sono state corrette utilizzando NH_3 concentrata. Terminata la precipitazione il sistema è stato lasciato a digerire per 1 ora. Il precipitato è stato separato dalle acque madri per decantazione lavato con una soluzione ammoniacale a pH 10,5 per eliminare eventuali nitrati rimasti adsorbiti, filtrato sotto vuoto, essiccato in stufa a 100°C e macinato ad umido con alcool etilico in un mulino a palle per 24 ore.

Test della presenza dei nitrati:

5-6 gocce dell'acqua di lavaggio acidificata con 1 goccia di acido cloridrico concentrato vengono trattate in una provetta con 5-6 gocce di una soluzione satura e fredda di solfato ferroso, poi, tenendo inclinata la provetta, si fanno colare cautamente lungo le pareti della provetta stessa 5-6 gocce di acido solforico concentrato. In presenza di nitrati, alla superficie di separazione fra lo strato di acido solforico e la soluzione, si forma un anello bruno, che per riscaldamento si decompone.

Tutte le polveri di idrossidi misti sono state calcinate in aria a differenti temperature, comprese nell'intervallo 600°C-1200°C, per 3 ore. Inoltre Y4 è stato sia calcinato a 700°C per 2 ore che riscaldato a 700°C e a 765°C senza alcun tempo di permanenza alla temperatura di picco. La velocità di riscaldamento e raffreddamento impiegata è sempre di 5°C/min.

2.2 Preparazione dei sinterizzati

Le polveri calcinate a 1200°C (800mg) sono state macinate con ETOH ed essiccate. Successivamente sono state formate per pressatura uniassiale a 90 MPa in uno stampo cilindrico di diametro 12 mm. Per alcuni campioni la formatura è stata effettuata utilizzando Poli(vinilalcol) 0,66% wt (PVA) e poli(etilenglicol) 1,54% wt (PEG). I leganti sono stati aggiunti alle polveri attraverso due diverse procedure:

- **Metodo 1:** i leganti sono stati sciolti in 50ml di acqua alla temperatura di circa 80°C e successivamente aggiunti alla polvere di garnet (800 mg). La miscela è stata macinata ad umido per 2 ore nel mulino a palle, filtrata ed essicata in stufa.
- **Metodo 2:** è analogo al metodo 1 con l'unica differenza che la miscela non viene filtrata ma viene messa in stufa con tutta l'acqua in cui sono stati disciolti i leganti fino ad essiccamento. Utilizzando questa procedura sarà presente nel campione una maggiore quantità di legante.

La sinterizzazione è stata condotta in aria statica, in un intervallo di temperature compreso tra 1450-1470°C, per 8 ore, con una velocità di riscaldamento e raffreddamento di 5°C/min. Per i campioni preparati utilizzando il PVA e il PEG, è stata effettuata una sosta a 600°C di un'ora per la decomposizione termica dei leganti. I sinterizzati preparati sono riportati in tabella 2.2.

Tabella 2.2

Per i diversi sinterizzati sono riportati le polveri da cui sono stati ottenuti, tutte calcinate a 1200°C, l'impiego di leganti e la temperatura di sinterizzazione

Sinterizzati	Polveri	Leganti	T (°C)
SYG1	YG1	-	1450
SYG2	YG2	-	1450
SYG2L1	YG2	Metodo 1	1450
SYG4	YG4	-	1450
SY2	Y2	-	1450
SYG6	YG6	-	1470
SYG6L1	YG6	Metodo 1	1470
SYG6L2	YG6	Metodo 2	1470
SY1	Y1	-	1470
SYG7	YG7	-	1470
SYG8	YG8	-	1450-1470
SY4	Y4	-	1450-1470

(b) Metodi di caratterizzazione

- **ICP**

La composizione delle polveri ottenute è stata determinata tramite spettroscopia ICP (mod. JOBIN YVON JY 24R). Le misure sono state effettuate sia sugli idrossidi che sui prodotti calcinati a 1200°C. A tal scopo le polveri calcinate sono state sciolte in acido solforico e acido nitrico concentrati portati all'ebollizione e successivamente diluite con acqua distillata. Gli idrossidi sono stati sciolti in acido cloridrico concentrato e successivamente diluiti con acqua distillata.

- **Analisi termica**

Per valutare il ciclo termico più appropriato da adottare, per ottenere le polveri di garnet, le miscele di idrossidi misti sono state sottoposte ad analisi termogravimetrica (TG) e analisi termica differenziale (DTA) (mod. STA 409 Netzsch). In questo modo è stato possibile individuare l'intervallo di temperatura in cui avviene la decomposizione degli idrossidi e la cristallizzazione.

Le analisi sono state effettuate su circa 60 mg di idrossido misto, in flusso d'aria (80cc/min), riscaldando il campione da 20°C a 1250°C con una velocità di 5°C/min. Inoltre l'idrossido misto YG3 è stato sottoposto ad un'ulteriore analisi termica adottando una diversa velocità di riscaldamento (10°C/min) e conducendo la misura in aria statica, per osservare eventuali variazioni nel comportamento termico.

- **XRD**

L'analisi delle fasi di polveri e sinterizzati è stata effettuata tramite la diffrazione a raggi X, utilizzando il diffrattometro della Philips X'Pert PRO. Gli spettri sono stati acquisiti utilizzando la radiazione $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405600\text{\AA}$), in un 2θ range 10-75, con uno step di $0,025^\circ$ e tempo di acquisizione per punto di 1,5 s. Poiché le carte JCPDS riguardanti i garnet YGdIG non sono ancora disponibili nelle banche dati, per l'identificazione delle fasi sono state utilizzate le schede che si riferiscono ad YIG puro.

Gli spettri XRD delle polveri calcinate a 1200°C, sono poi stati utilizzati per determinare il parametro di cella con il software X'Pert Plus. I risultati ottenuti sono stati confrontati con i valori delle costanti reticolari calcolati, considerando una dipendenza lineare del

parametro di cella (a) dal contenuto di gadolinio, essendo $a = 12,376 \text{ \AA}$ e $a = 12,471 \text{ \AA}$, rispettivamente per $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ e $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [10].

Infine, per seguire il processo di cristallizzazione sono state effettuate anche misure XRD ad alta temperatura. Queste sono state condotte in camera calda (HTK Anton Paar 1200) su polveri calcinate a 600°C . I campioni sono stati riscaldati e sono stati acquisiti spettri XRD a diverse temperature. Le misure sono state effettuate a $600\text{-}700\text{-}800\text{-}900^\circ\text{C}$. In figura 2.3 è riportato il ciclo termico adottato e i punti in corrispondenza dei quali viene fermato il riscaldamento per l'acquisizione dello spettro.

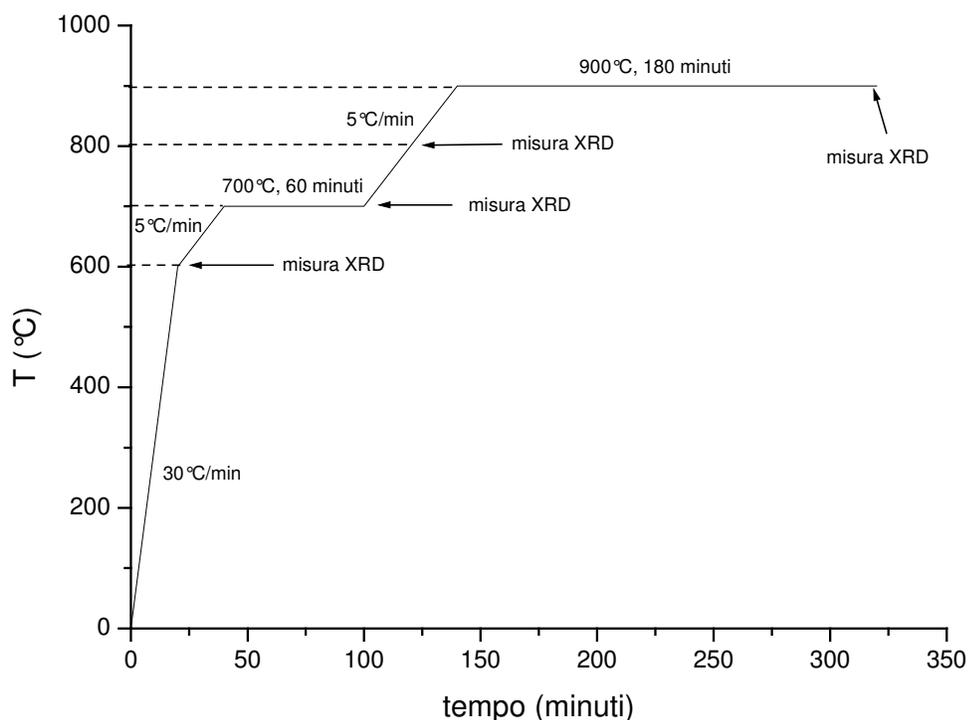


Figura 2.3 Ciclo di riscaldamento e punti in corrispondenza dei quali vengono acquisiti gli spettri in camera calda

- **SEM**

La microstruttura dei prodotti coprecipitati, polveri calcinate e sinterizzati è stata esaminata attraverso osservazioni al microscopio elettronico a scansione (SEM) (mod. CAMBRIDGE STEREOCAN 360). La dimensione media dei grani è stata valutata secondo la normativa ASTM E112-88.

- **Misure dilatometriche**

Le condizioni ottimali di sinterizzazione sono state individuate mediante misure di dilatomètria termica effettuate su barrette ($5 \times 30 \times 5 \text{ mm}^3$) che sono state ottenute per pressatura uniassiale (90 MPa) delle polveri calcinate a 1200°C . Nella misura il verde è sottoposto ad un ciclo termico di sinterizzazione e contemporaneamente si misura il ritiro (dL/L_0) lungo la direzione longitudinale. Il trattamento termico consiste in un riscaldamento a 1450°C con una velocità di $5^\circ\text{C}/\text{min}$, una permanenza a temperatura di 8 ore, ed un raffreddamento a temperatura ambiente sempre con una velocità di $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La densità è stata calcolata considerando il ritiro isotropo.

Il dilatometro utilizzato (NETZSCH, 402E) è mostrato in figura 2.4

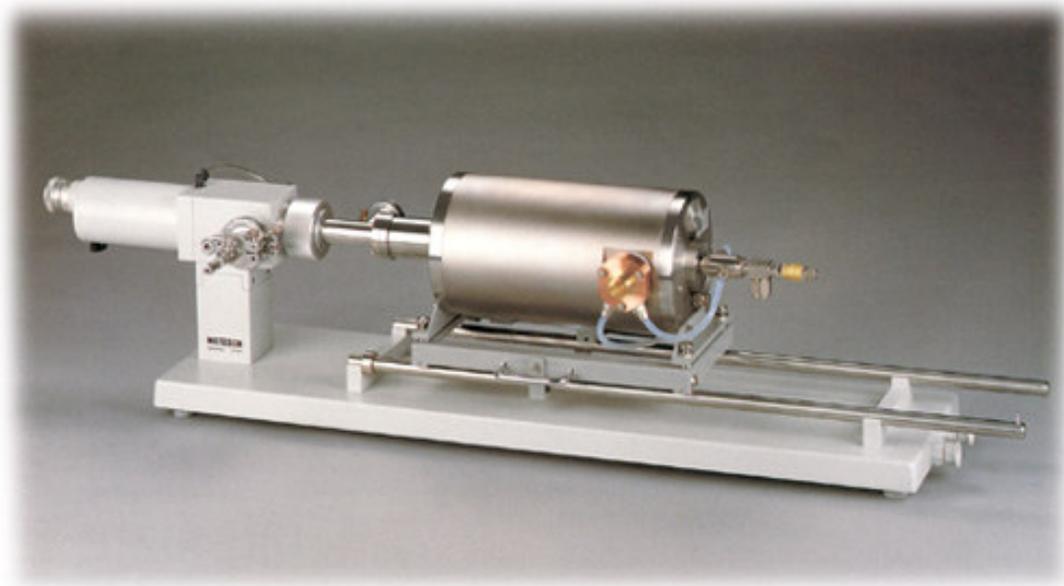


Figura 2.4 Dilatometro 402E, NETZSCH

- **Misure di densità**

Con un picnometro ad acqua (Sartorius mod. CP124S) sono state effettuate misure di densità sui sinterizzati. Nei risultati sono riportate le densità relative ($\frac{d}{d_{teorica}} \cdot 100\%$).

La densità teorica dei garnet YGdIG è stata calcolata assumendo una dipendenza lineare del parametro di cella (a) rispetto al contenuto di gadolinio [10], essendo $a=12,376\text{Å}$ e $a=12,471\text{Å}$, il parametro di cella rispettivamente di $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ e $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [10].

- **Misura della larghezza di linea di risonanza ferromagnetica a -3dB (ΔH_{-3dB})**

Dai sinterizzati sono state ricavate sfere di diametro $\sim 0,4-1\text{mm}$ e su di esse sono state effettuate misure della larghezza di linea di risonanza ferromagnetica. Il valore di ΔH_{-3dB} è stato determinato ad una frequenza costante di 9,3 GHz inserendo la sfera in una particolare regione di una cavità risonante TE_{106} , con $Q_0 \cong 5000$, in cui è massimo il campo magnetico ed è minimo il campo elettrico della radiazione a microonde. Il campione è anche soggetto ad un campo magnetico statico, generato da un magnete esterno, del valore nominale di 0,33 Tesla. La misura consiste nel determinare la perdita di inserzione della cavità quando il campo statico è fatto variare entro il range di risonanza ferromagnetica del campione, successivamente si calcola l'assorbimento della radiazione a microonde da parte del campione.

Capitolo 3

Risultati

3.1 Caratterizzazione delle polveri

I risultati dell'analisi ICP che è stata effettuata sulle polveri ottenute sono riportati in tabella 3.1.

Tabella 3.1

Rapporti atomici determinati mediante ICP, il contenuto di gadolinio è riportato in tab. 2.1

Campione	Fe/Y Rapporti atomici	Fe/(Y+Gd) Rapporti atomici
Y1	1,80	-
Y2	1,55	-
Y3	1,27	-
Y4	1,80	-
YG1	-	1,68
YG2	-	1,68
YG3	-	1,74
YG4	-	1,61
YG5	-	1,20
YG6	-	1,82
YG7	-	1,65
YG8	-	1,89

Per valutare il ciclo termico più appropriato da adottare per ottenere le polveri di garnet, le miscele di idrossidi misti sono state sottoposte ad analisi termogravimetrica (TG) e analisi termica differenziale (DTA). Nelle figure 3.1-3.5 sono riportati i risultati ottenuti per i campioni YG3, YG4, YG5, Y2, Y4, in modo da valutare l'effetto del rapporto Fe/(Y+Gd) e/o Fe/Y, della presenza del gadolinio e della concentrazione adottata nella precipitazione. I risultati ottenuti per il campione YG3, variando le condizioni d'analisi (atmosfera e velocità di riscaldamento) sono riportati in figura 3.6.

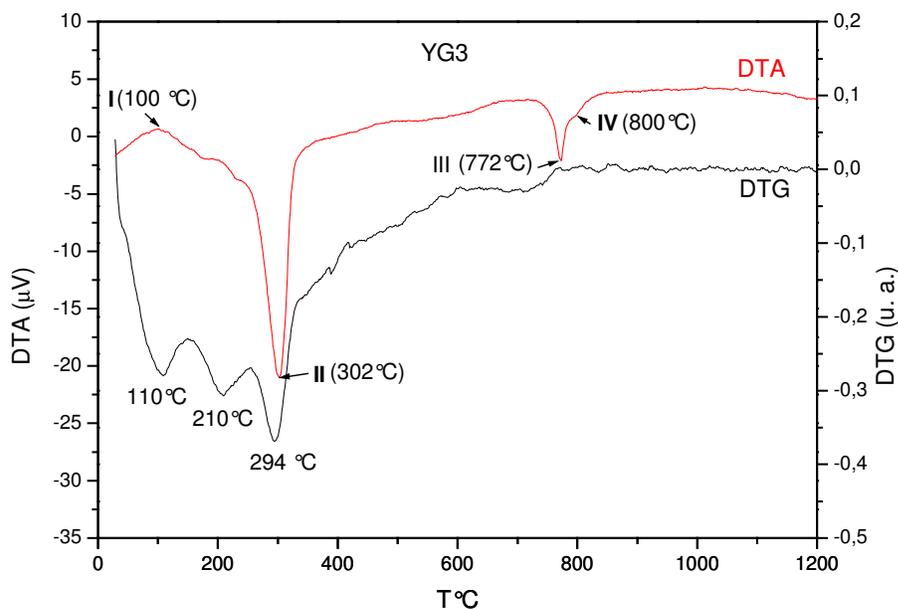


Figura 3.1 (a) Termogrammi DTA e DTG del campione YG3

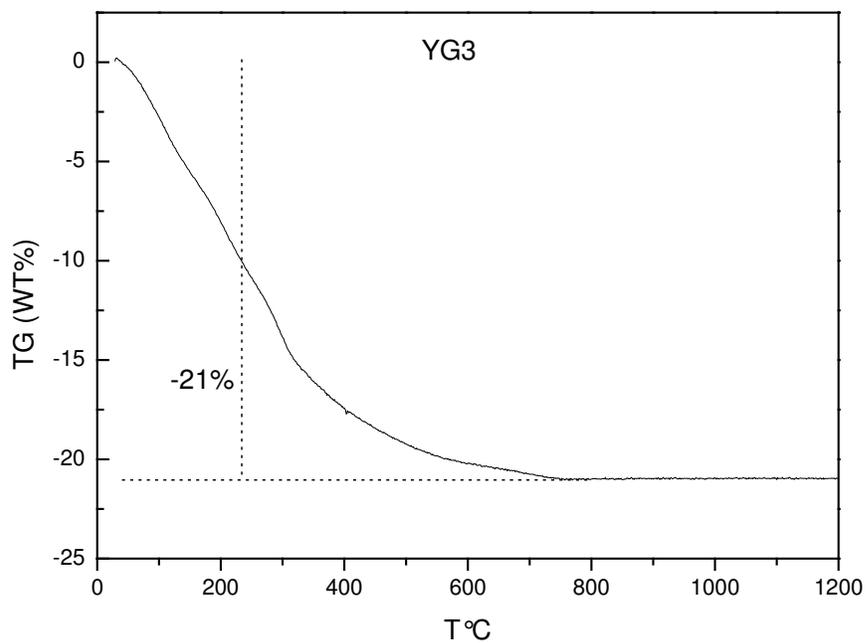


Figura 3.1 (b) Analisi TG del campione YG3

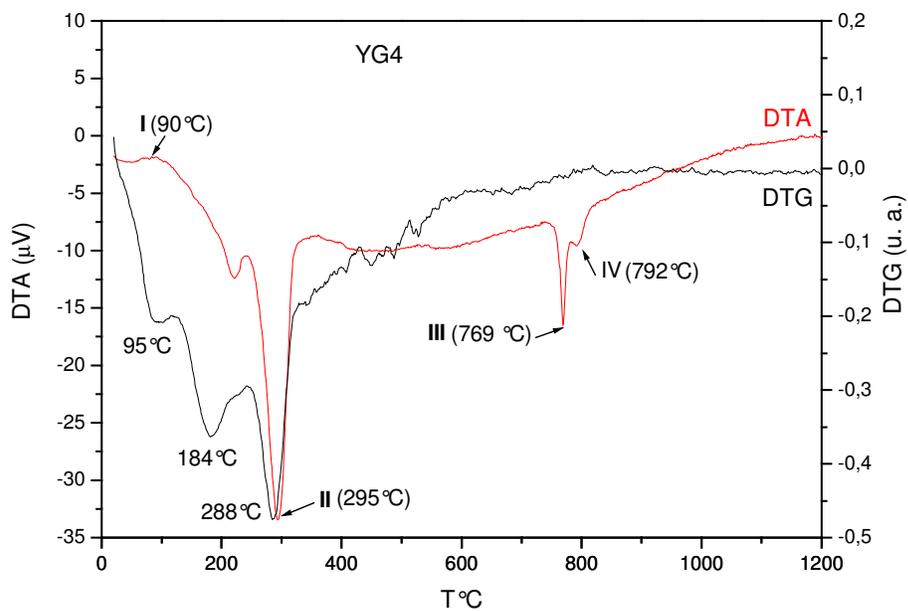


Figura 3.2 (a) Termogrammi DTA e DTG del campione YG4

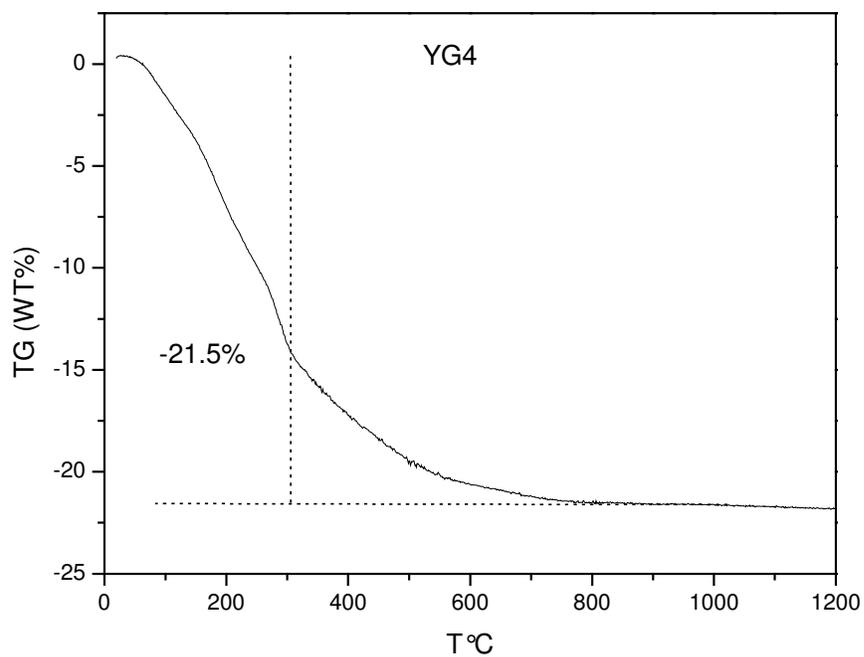


Figura 3.2 (b) Analisi TG del campione YG4

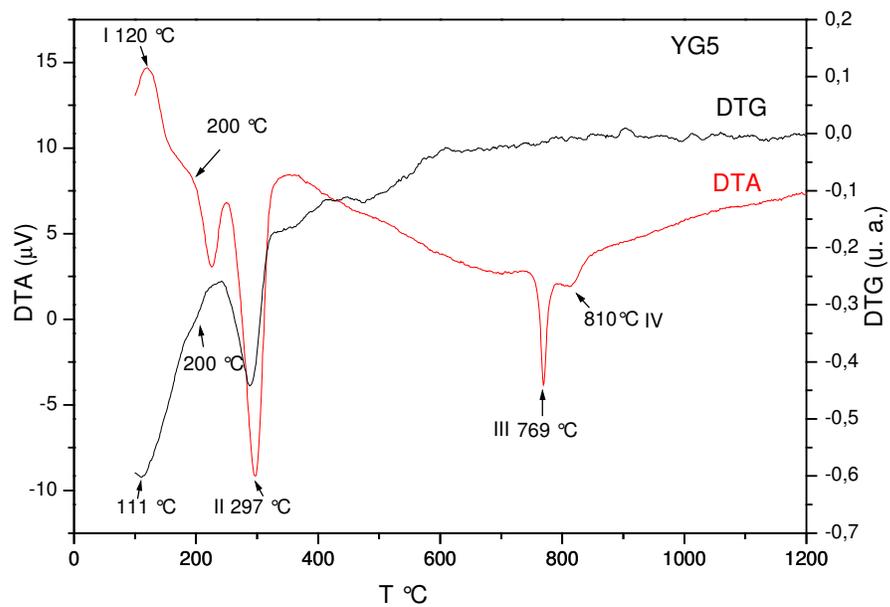


Figura 3.3 (a) Termogrammi DTA e DTG del campione YG5

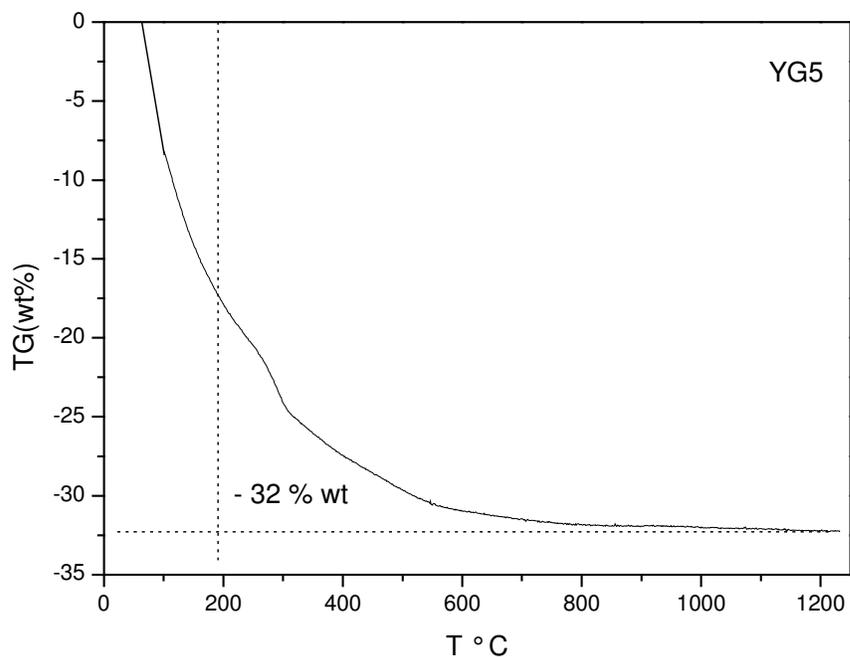


Figura 3.3 (b) Analisi TG del campione YG5

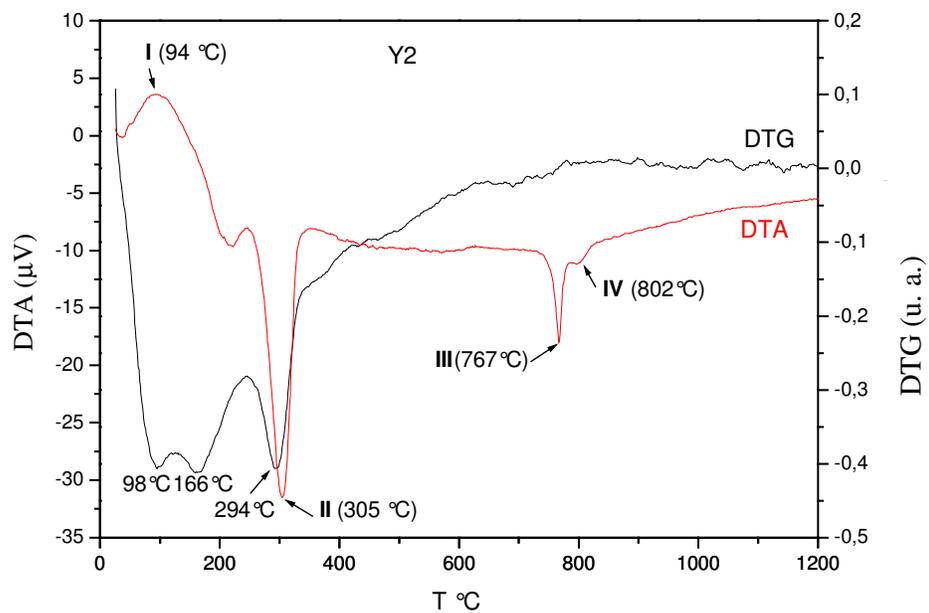


Figura 3.4 (a) Termogrammi DTA e DTG del campione Y2

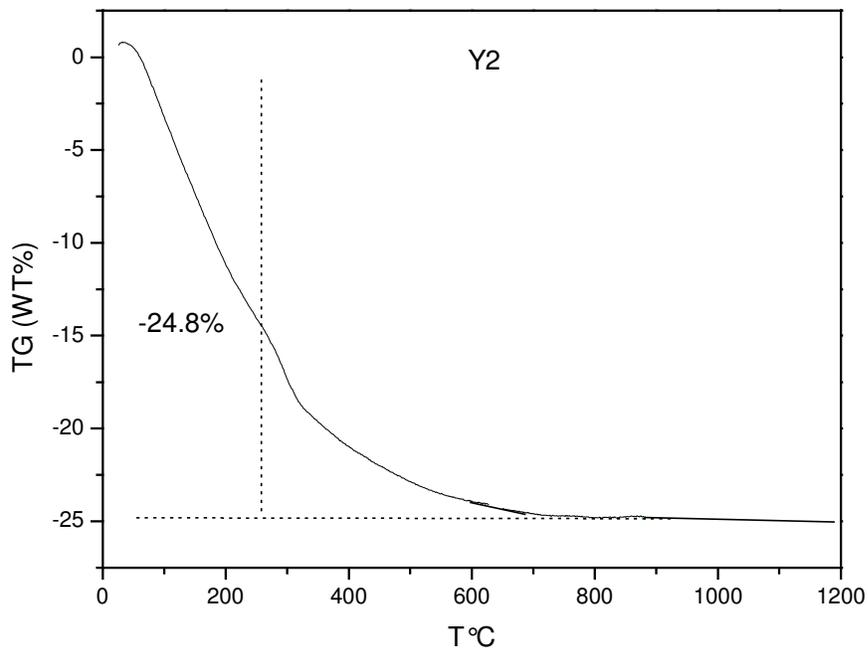


Figura 3.4 (b) Analisi TG del campione Y2

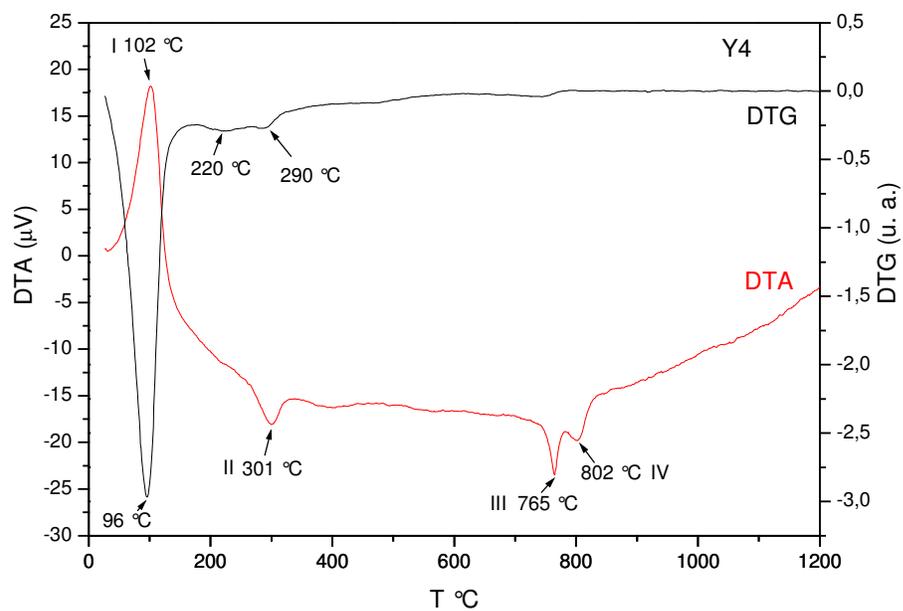


Figura 3.5 (a) Termogrammi DTA e DTG del campione Y4

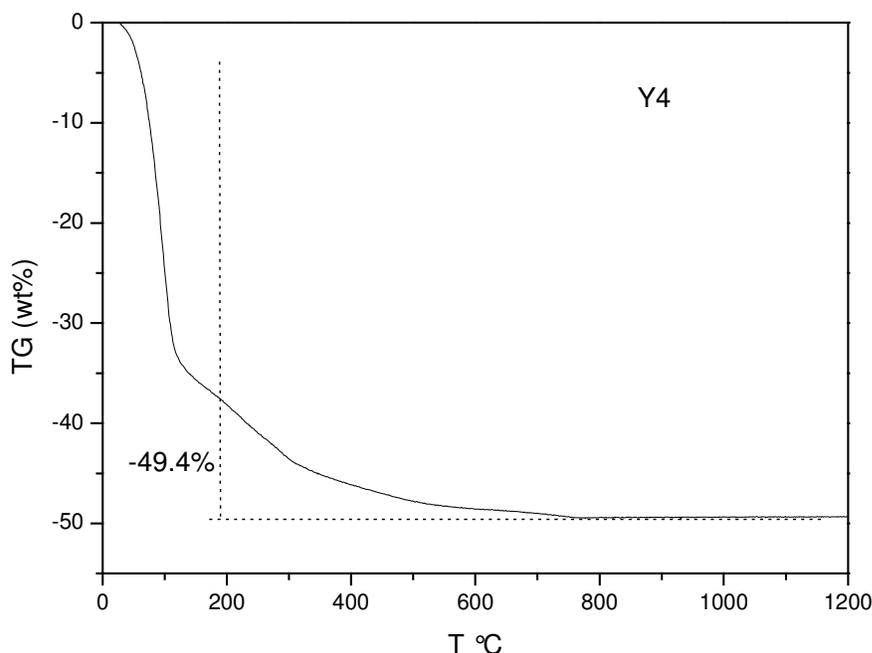


Figura 3.5 (b) Analisi TG del campione Y4

La perdita totale in peso registrata nell'analisi termogravimetrica è simile per i campioni YG3 (-21%), YG4 (-21,5%), Y2 (-24,8%), come mostrato nelle figure 3.1(b), 3.2(b), 3.4(b), i campioni YG5 e Y4 mostrano una perdita in peso maggiore, rispettivamente del 32% e del 49,4% (figure 3.3(b), 3.5(b)) attribuibile ad un maggior contenuto d'acqua d'idratazione.

Per tutti i campioni la DTA è caratterizzata dai seguenti quattro picchi: (I) tra 25-230°C, largo ed endotermico a cui nella DTG sono associate 2 perdite in peso, (II) centrato intorno a 300°C molto stretto, esotermico e a cui è associata un'unica perdita in peso, (III) e (IV) stretti, centrati rispettivamente intorno a 770°C e 800°C, esotermici e non associati a perdite in peso. La prima perdita in peso del primo picco corrisponde alla deidratazione, la seconda, in accordo con *Grosseau et al.* [32], alla decomposizione degli idrossidi. Il picco (II) è associato ad una perdita in peso del 5,6-7,6%, dovuta al rilascio di NH_4OH residua che è stata adsorbita dal precipitato [32]. Infine i picchi esotermici (III) e (IV), non associati a perdite in peso, sono stati attribuiti rispettivamente (III) alla cristallizzazione del garnet cubico e dell'ortoferrite (YFeO_3) e/o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e (IV) ad una reazione allo stato solido tra l'ortoferrite e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ che porta alla formazione del garnet. La spiegazione di queste due ultime assegnazioni sarà data in seguito. La perdita in peso che ha luogo per temperature superiori ai 360°C (4,5-6%) è attribuita alla decomposizione

dei nitrati rimasti adsorbiti sul precipitato che non sono stati eliminati dai lavaggi [32]. In tabella 3.2 vengono riportati per i diversi campioni, gli intervalli di temperatura relativi ai picchi (I), (II) e alla decomposizione dei nitrati e le rispettive perdite percentuali in peso.

Tabella 3.2

Per i diversi campioni sono riportati gli intervalli di temperatura relativi ai picchi (I), (II) e alla decomposizione dei nitrati e le rispettive perdite percentuali in peso

Campioni	Picchi	(I)	(II)	Decomposizione dei nitrati
YG3		25-233 °C 10,0 % wt	233-360 °C 6,3 % wt	360-700 °C 4,7 % wt
YG4		25-222 °C 8,3 % wt	222-355 °C 7,6 % wt	355-700 °C 5,6 % wt
YG5		25 -226 °C 19,3 % wt	226-350 °C 6,7 % wt	350-700 °C 6,0 % wt
Y2		25-222 °C 12,5 % wt	222-360 °C 7,4 % wt	360-700 °C 4,9 % wt
Y4		25-220 °C 39,3 % wt	220-340 °C 5,6 % wt	350-700 °C 4,5 % wt

Dai risultati dell'analisi termica si può affermare che i diversi campioni hanno sostanzialmente lo stesso comportamento termico, ovvero gli intervalli di temperatura in cui avvengono la decomposizione degli idrossidi (160-230°C) e la cristallizzazione del composto (intorno a 770°C) non sono influenzati dal rapporto Fe/(Y+Gd) e/o Fe/Y, dalla presenza del gadolinio e dalla concentrazione della soluzione di partenza.

Utilizzando invece nell'analisi una maggiore velocità di riscaldamento si osserva che nell'intervallo 720-850°C della DTA è presente un solo picco esotermico centrato intorno a 750°C (figura 3.6) probabilmente perché la reazione tra $YFeO_3$ e $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ non ha ancora avuto luogo in quanto coinvolge lente cinetiche di reazione.

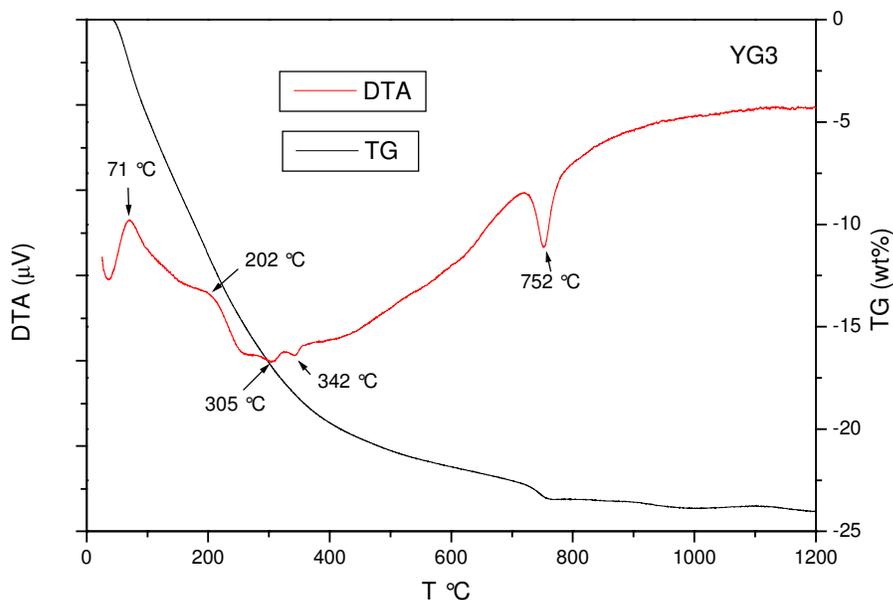


Figura 3.6 Analisi TG e DTA del campione YG3

La presenza di due picchi esotermici nell'intervallo di temperatura 720-850°C è stata anche riscontrata in letteratura [32, 69]. In particolare *Yamaguchi et al.* [69] associano il primo picco alla cristallizzazione del garnet tetragonale e il secondo alla trasformazione della fase tetragonale in cubica. Alcuni articoli [33, 70] invece riportano la presenza di un solo picco esotermico centrato a ~ 750°C. *Ahn et al.* [33] lo attribuiscono alla cristallizzazione contemporanea di YFeO_3 e di una piccola quantità di YIG cubico mentre *Yanovskaya et al.* [70] lo associano alla cristallizzazione del garnet cubico.

In base ai risultati dell'analisi DTA-TG, le polveri di idrossidi misti sono state calcinate in muffola a 900°C, al di sopra cioè dell'intervallo di temperatura dei due picchi esotermici (720-850°C) e su di esse è stata effettuata l'analisi delle fasi tramite diffrazione ai raggi X.

Tutti i campioni risultano costituiti dal garnet cubico (JCPDS 43-0507) e dall'ortoferrite di ittrio YFeO_3 (JCPDS 39-1489) e/o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 87-1166). Distinguere YFeO_3 da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ è abbastanza difficile in quanto le due fasi hanno il riflesso principale che si trova ad un valore di d (distanza interplanare) simile, rispettivamente di 0,2702 nm e 0,2699 nm. L'analisi delle fasi ha chiaramente escluso la presenza di: (i) ossidi di ittrio (ii) ossidi di gadolinio, (iii) $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ tetragonale (JCPDF 46-0891). In tutti i campioni, eccetto le polveri calcinate YG5 ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})=1,20$) e Y3 ($\text{Fe}/\text{Y}=1,27$), il garnet cubico è la fase principale. Nei campioni YG5 e Y3, la fase principale è l'ortoferrite, quella secondaria è il garnet cubico. Nelle figure 3.7-3.10 sono riportati, come esempio, gli spettri dei campioni di composizione quasi stechiometrica YG1 e YG2 ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})=1,68$), ottenuti rispettivamente con la tecnica diretta ed inversa di coprecipitazione, del campione Y1 ($\text{Fe}/\text{Y}=1,80$) e del campione Y3 ($\text{Fe}/\text{Y}=1,27$).

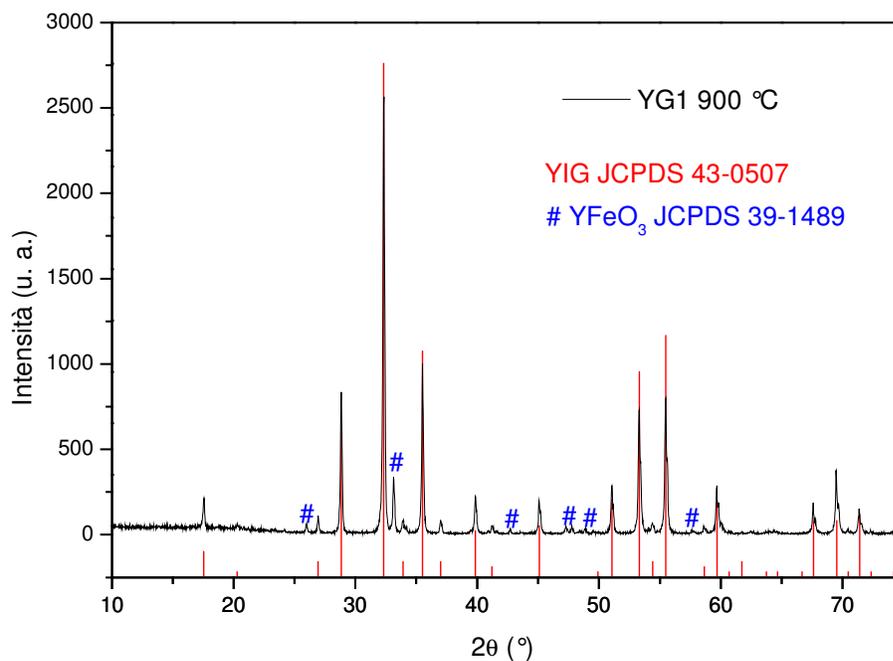


Figura 3.7 Spettro XRD del campione YG1 ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})=1,68$) calcinato a 900°C

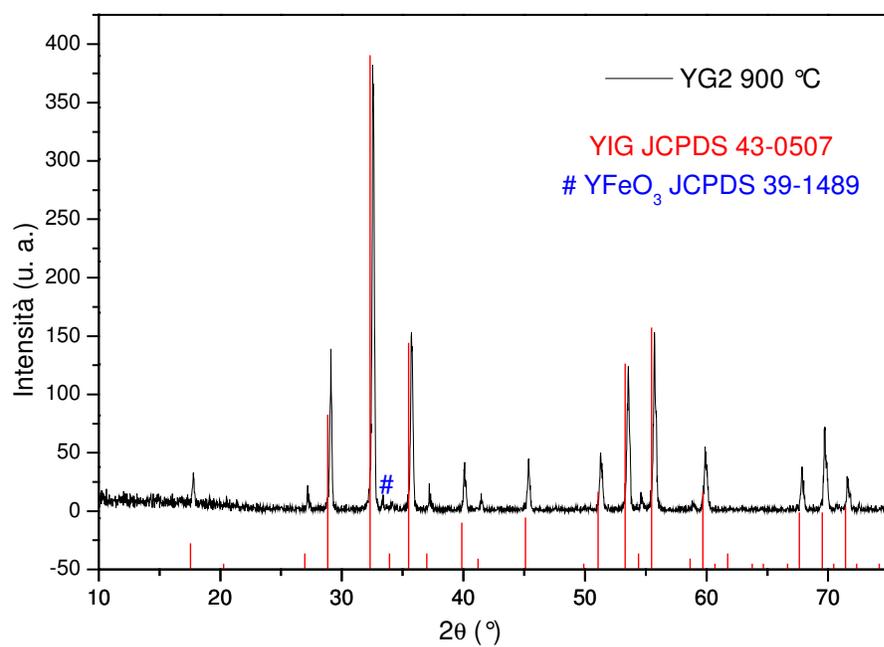


Figura 3.8 Spettro XRD del campione YG2 ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})=1,68$) calcinato a 900°C

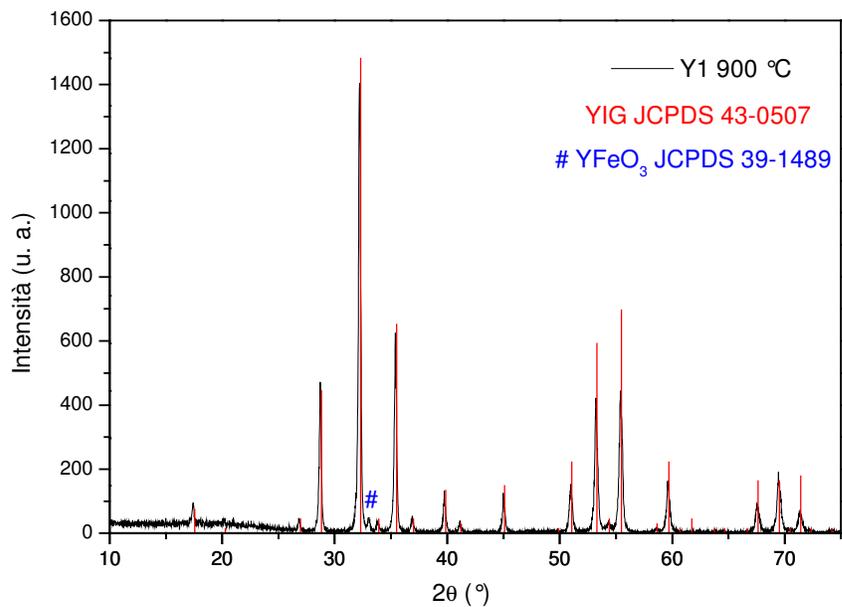


Figura 3.9 Spettro XRD del campione Y1 ($\text{Fe}/\text{Y}=1,80$) calcinato a 900°C

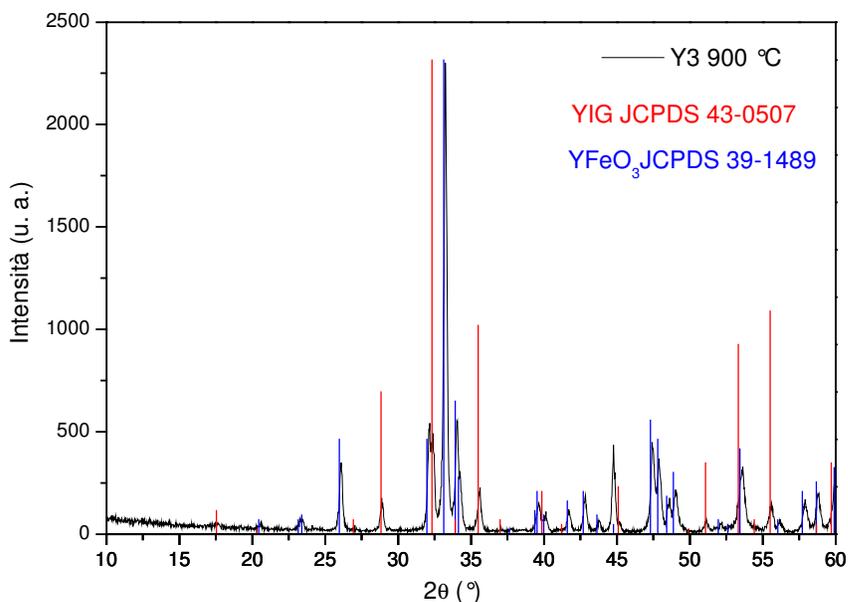


Figura 3.10 Spettro XRD del campione Y3 (Fe/Y=1,27) calcinato a 900°C

Successivamente, sulla base dei dati di letteratura [29, 33, 34], le polveri di idrossido misto sono state calcinate a 1200°C. Negli articoli citati, infatti, sono state preparate polveri di garnet per coprecipitazione di nitrati metallici ed è stato ottenuto il garnet cubico solo effettuando la calcinazione ad una temperatura superiore a 1100°C.

Gli spettri XRD misurati sulle polveri calcinate a 1200°C mettono in evidenza che i campioni di composizione quasi stechiometrica (YG1 e YG2) e i campioni ricchi in ferro, sono costituiti dalla sola fase cubica del garnet. I campioni con un rapporto Fe/(Y+Gd) minore del valore stechiometrico sono costituiti da due fasi. Ad esempio, in figura 3.11 è riportato lo spettro di YG2 e in figura 3.12 quelli misurati per i campioni YG6, Y1, ricchi in ferro e YG4, Y2 poveri in ferro (tabella 3.1). Lo spettro del campione YG5, caratterizzato dal più basso rapporto Fe/(Y+Gd) è mostrato in figura 3.13. Nei campioni Y2 e YG4, il garnet è la fase principale e l'ortoferrite è la fase secondaria, in YG5, l'ortoferrite è la fase principale ed il garnet cubico è la fase secondaria.

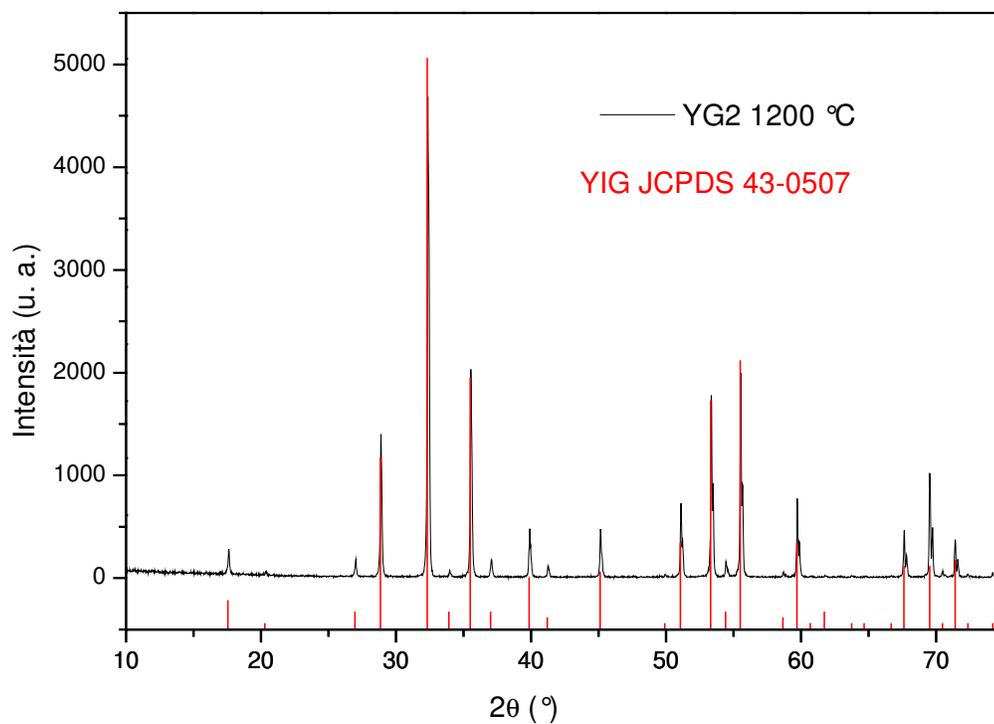


Figura 3.11 Spettro XRD di YG2 ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})=1,68$) calcinato a 1200°C

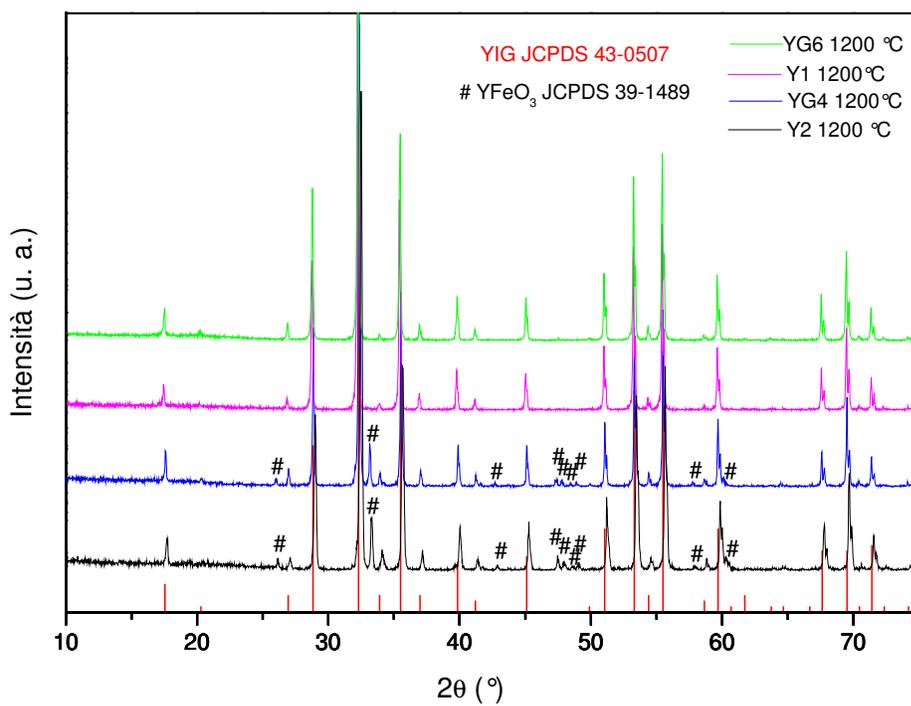


Figura 3.12 Spettri XRD di alcuni campioni, preparati utilizzando un diverso rapporto $\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})$, e calcinati a 1200°C

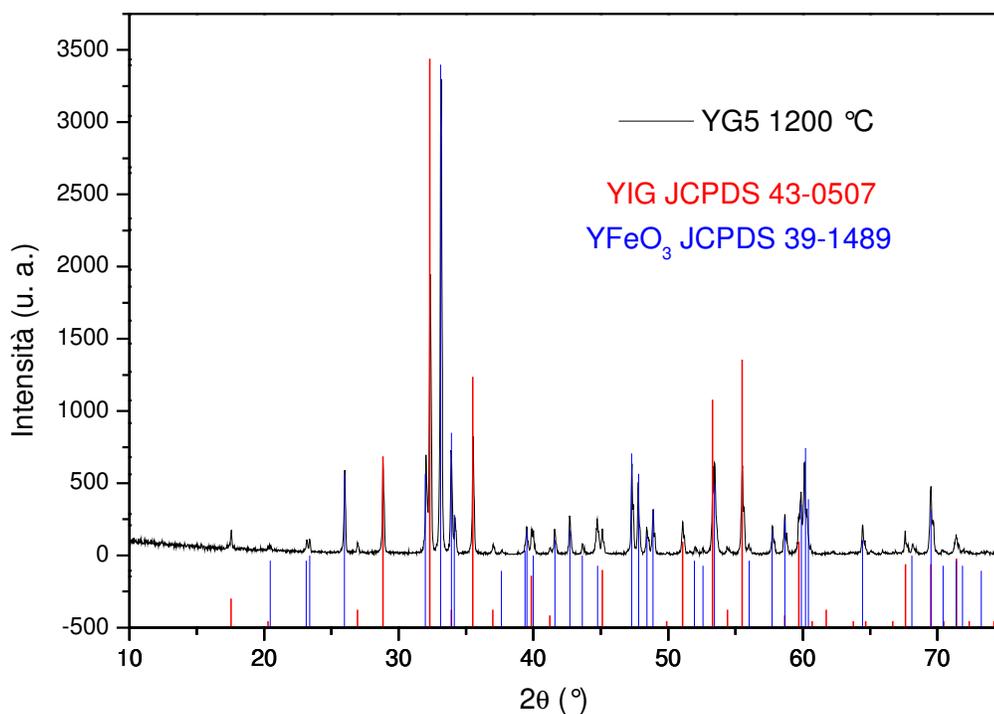


Figura 3.13 Spettro XRD del campione YG5 ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})=1,20$) calcinato a 1200°C

La presenza contemporanea alla temperatura di 1200°C dell'ortoferrite e del garnet cubico nei campioni poveri in ferro ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd}) < 1,67$), è in accordo con il diagramma di fase binario $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, riportato in figura 3.14.

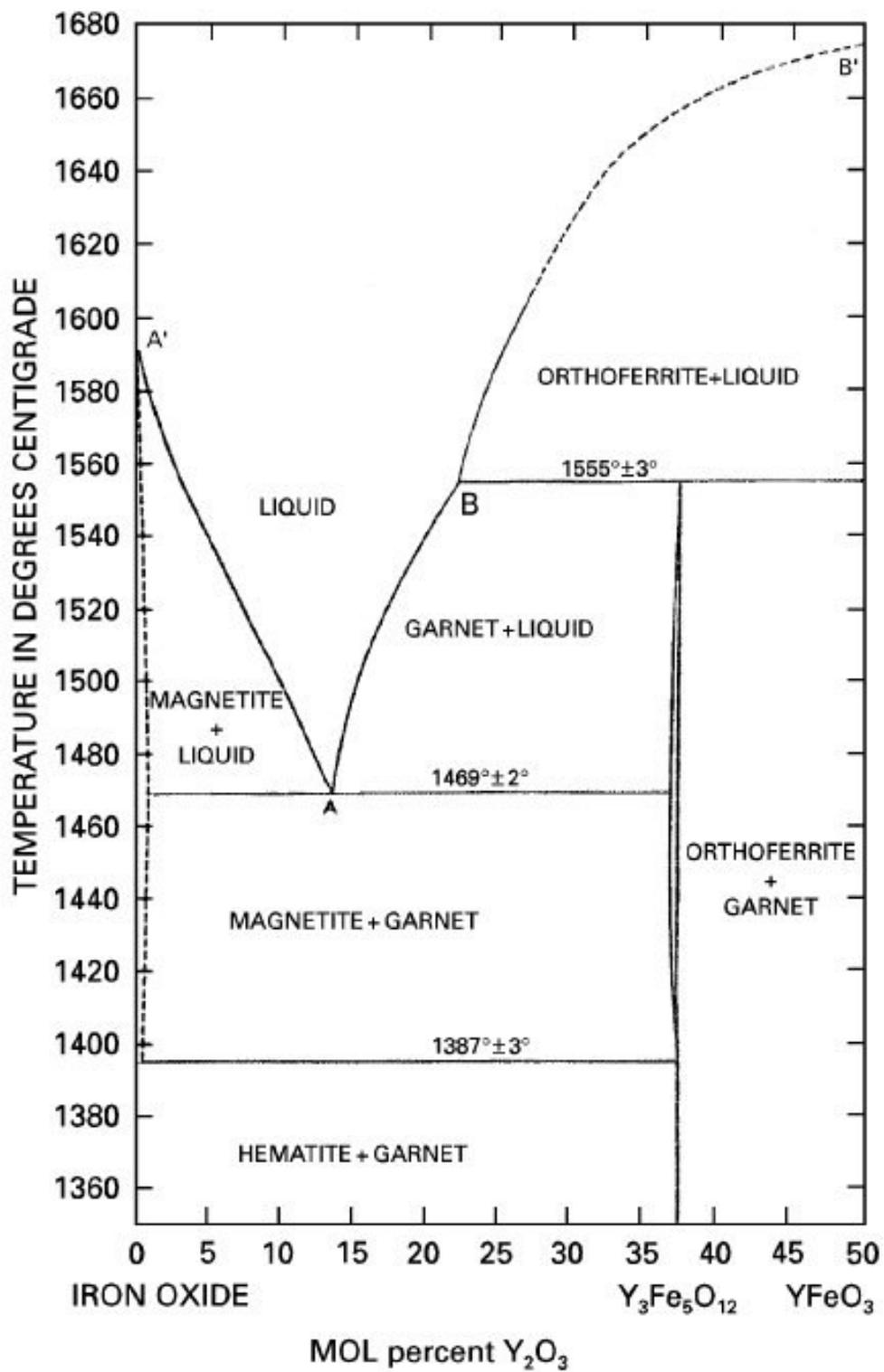


Figura 3.14 Fe_2O_3 - $YFeO_3$ sezione del diagramma di fase in aria del sistema Fe_2O_3 - Y_2O_3

H. J. Van Hook, J. Amer. Ceramic Soc. 44 (1961) 208

D'altra parte, nei campioni ricchi in ferro, la presenza dell'ortoferrite di ittrio ($YFeO_3$) a 900°C e la sua scomparsa alla temperatura di 1200°C , può essere attribuita, in accordo con diversi autori, alla seguente reazione allo stato solido (3.1):



Secondo il diagramma di fase, i campioni contenenti ferro in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica, dovrebbero essere costituiti alla temperatura di 1200°C dal garnet cubico e dall'ematite, gli spettri misurati mostrano però la sola fase cubica del garnet.

Anche nello spettro del campione YG8 calcinato a 1200°C (figura 3.15), il più ricco di tutti in ferro ($[Fe/(Y + Gd)] = 1,89$), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ non è rilevabile.

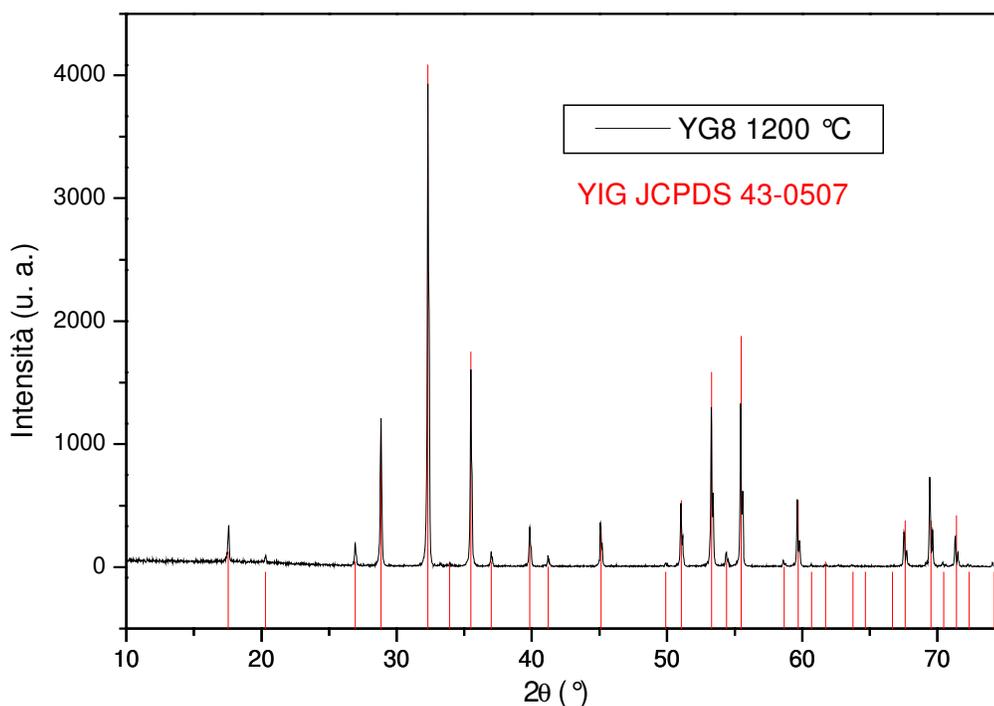


Figura 3.15 Spettro XRD del campione YG8 ($Fe/(Y+Gd)=1,89$) calcinato a 1200°C

Per rilevare la presenza di questa fase nei campioni con un rapporto $Fe/(Y+Gd)$ e/o Fe/Y maggiore del valore stechiometrico si effettueranno misure FTIR e Mössbauer.

Per polveri ottenute attraverso vie chimiche, la reazione 3.1 avviene per temperature superiori ai 650°C [32, 37, 39, 33, 35], talvolta a 225°C [56]. Per polveri ottenute attraverso il processo ceramico convenzionale [19, 23, 26, 34,] e non convenzionale [65, 67] la reazione avviene a 1100 – 1200°C.

Probabilmente il picco esotermico centrato intorno a ~ 800°C rilevato nell'analisi DTA (figure 3.1(a)-3.5(a)) corrisponde a questa reazione che, coinvolgendo lente cinetiche, si completa alla temperatura di 1200°C.

In letteratura molti autori riportano che in polveri sintetizzate attraverso vie chimiche e calcinate al di sotto di 1100°C, avviene la formazione di fasi secondarie. In particolare, a seconda della tecnica utilizzata, della composizione, dei parametri del processo, e delle condizioni di calcinazione (atmosfera, velocità di riscaldamento, temperatura di picco e tempo di permanenza alla temperatura di picco) possono formarsi differenti miscele di ossidi [56, 37, 47, 39, 40, 33, 29, 35, 27]. Per esempio *Ristic et al.* [35] in un recente articolo riportano che riscaldando a 900°C per 2, 6 e 8 ore, la miscela di idrossidi misti, ottenuta dalla coprecipitazione dei nitrati dei cationi Y^{3+} e Fe^{3+} con NH_4OH , si ottiene la formazione di tre fasi (YIG, $YFeO_3$ e Y_2O_3), mentre se la calcinazione viene effettuata a 1200°C per 2 ore, si forma YIG e una piccola quantità di $\alpha-Fe_2O_3$. In un altro articolo, è stata utilizzata come tecnica di preparazione delle polveri la coprecipitazione dei nitrati in microemulsione [28], e calcinando a 600°C è stata ottenuta la maghaemite ($\gamma-Fe_2O_3$), l'ematite ($\alpha-Fe_2O_3$) e YIG in piccola quantità. Se la temperatura di calcinazione viene innalzata a 700°C insieme alla fase principale YIG potrebbero apparire l' $\alpha-Fe_2O_3$ e $YFeO_3$, a seconda del tipo di agente precipitante utilizzato. *Jafellicci et al.* [29] riportano che calcinando la miscela di idrossidi misti, ottenuta dalla precipitazione dei cloruri o dei nitrati dei cationi Y^{+3} e Fe^{+3} in presenza di PVP e/o $NH_4Fe(SO_4)_2$, ad una temperatura inferiore di 1000°C si ottiene YIG ortorombico (JCPDF 21-1450), la transizione dalla fase ortorombica a quella cubica avviene intorno a 1100°C. In particolare i risultati ottenuti in questo progetto di dottorato sono in buon accordo con quanto riportato da *Ahn et al.* [33]. Nell'articolo citato, per la preparazione di particelle di YIG è stata utilizzata la coprecipitazione omogenea dei nitrati metallici in soluzione, l'agente precipitante è stato prodotto in seno alla soluzione attraverso una reazione che coinvolge la decomposizione termica dell'urea. Le polveri calcinate a 900°C per 6 ore sono costituite da ossido di ferro, YIG cubico e $YFeO_3$, mentre innalzando la temperatura di calcinazione a 1200°C e mantenendo sempre un tempo di permanenza alla temperatura di picco di 6 ore è stato ottenuto solamente YIG cubico. Infine, per comprendere meglio le cinetiche del processo

di cristallizzazione, sono state effettuate misure XRD ad alta temperatura. Gli spettri registrati a differenti temperature per il campione YG3 sono messi a confronto in figura 3.16.

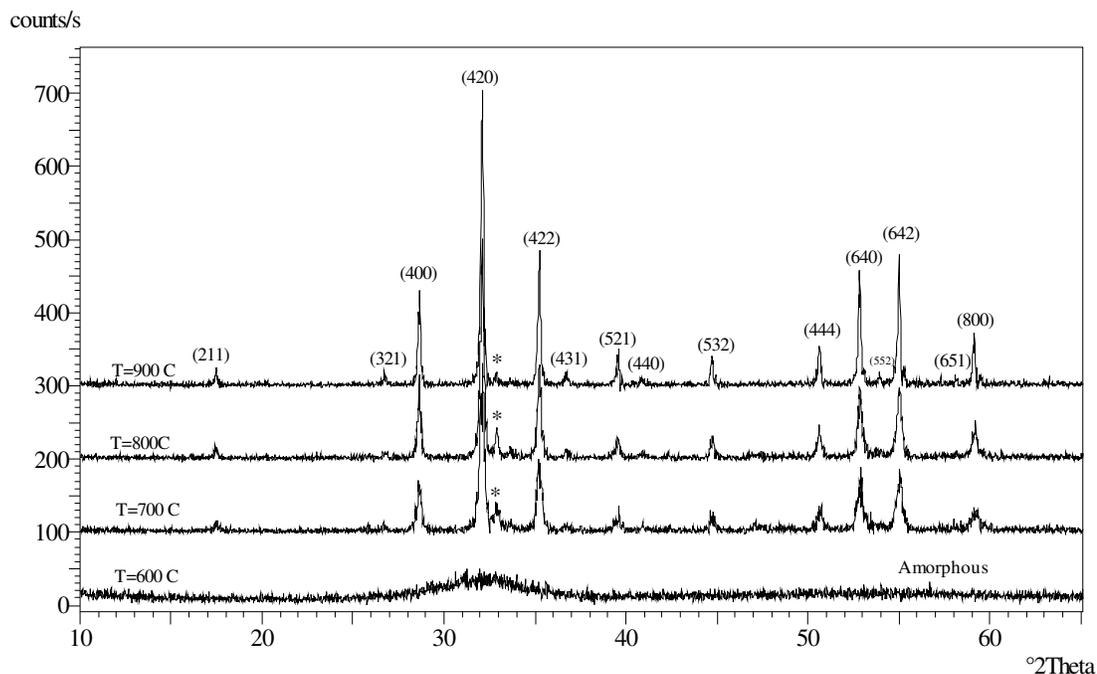


Figura 3.16 Spettri XRD del campione YG3 ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})=1,74$) misurati a differenti temperature

Il processo di cristallizzazione avviene alla temperatura di 700°C con il passaggio da una fase amorfa a due diverse fasi, YIG cubico presente come fase principale e una fase secondaria (YFeO_3 e/o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), i cui riflessi principali sono indicati con (*) in figura 3.16. E' possibile osservare che aumentando la temperatura, il rapporto delle intensità $I(*)/I(420)$, diminuisce considerevolmente. Questi risultati sono in buon accordo con quelli riportati in letteratura [33, 39]. Si può osservare un'apparente discrepanza con i risultati della DTA riguardanti la temperatura di cristallizzazione. In base ai risultati dell'analisi termica infatti, alla temperatura di 700°C il processo di cristallizzazione non è ancora avvenuto (figura 3.1(a)). Questa discrepanza può essere spiegata considerando i differenti parametri del trattamento termico. Infatti sebbene la velocità di riscaldamento nei due esperimenti è sempre la stessa ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) nella misura XRD ad alta temperatura il campione è stato mantenuto alla temperatura di 700°C per 1 ora e per tutto il tempo di acquisizione dello spettro che è di un'altra ora circa, nell'analisi termica invece non è

stata effettuata alcuna sosta alla temperatura di 700°C. L'influenza del diverso trattamento termico sul processo di cristallizzazione si può osservare in figura 3.17 in cui vengono riportati gli spettri XRD del campione Y4 misurati dopo trattamento termico a 700°C, a 765°C (in corrispondenza del picco di cristallizzazione riportato in figura 3.5(a)) e a 700°C ma con un tempo di permanenza a temperatura di 2 ore; la velocità di riscaldamento impiegata è sempre di 5°C/min.

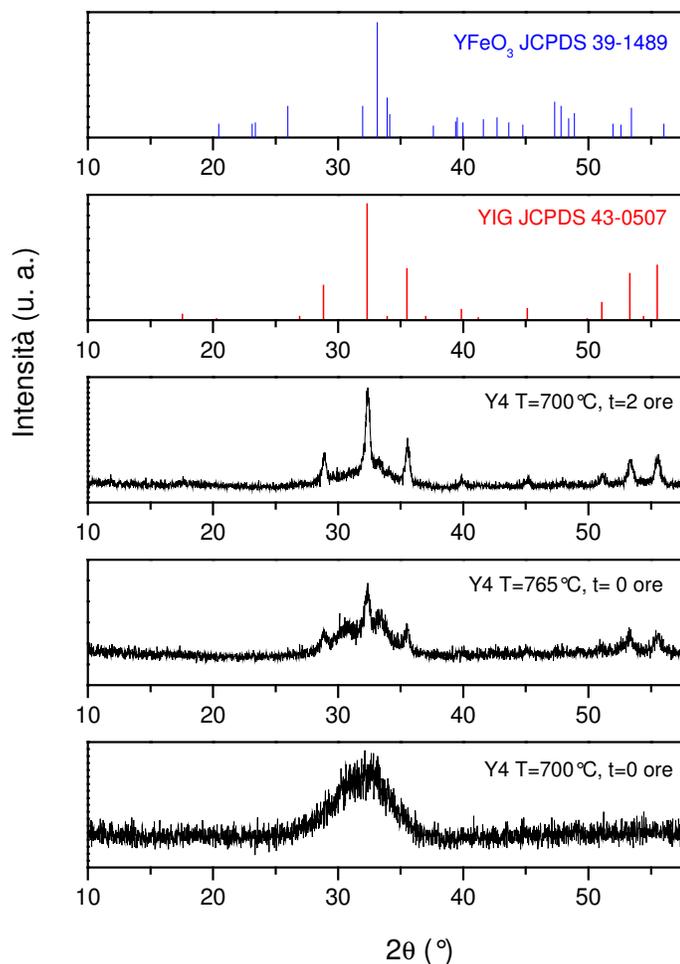


Figura 3.17 Spettro XRD di Y4 (Fe/Y=1,80) calcinato a diverse temperature

Si può osservare che il composto scaldato a 700°C, in accordo con i risultati dell'analisi DTA è amorfo. Il processo di cristallizzazione però avviene se il campione viene mantenuto a temperatura per 2 ore. In corrispondenza del picco esotermico della DTA centrato a 765°C, ha luogo quindi la formazione delle fasi YIG e YFeO₃ e/o α -Fe₂O₃.

- **Determinazione del parametro di cella**

Gli spettri XRD dei campioni Y1 (YIG), YG3 (YIG-Gd 0,5), YG7 (YIG-Gd 0,9) calcinati a 1200°C, sono poi stati utilizzati per determinare il parametro di cella. In tabella 3.3 sono riportati i risultati ottenuti insieme ai valori della costante reticolare calcolati, considerando una dipendenza lineare del parametro di cella (a) dal contenuto di gadolinio, essendo $a=12,376\text{Å}$ e $a=12,471\text{Å}$, rispettivamente per $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ e $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [10].

Tabella 3.3

Per i diversi campioni è riportata la composizione determinata con ICP, i valori di a ricavati sperimentalmente e quelli calcolati

Campioni	Fe/Y	Fe/(Y+Gd)	a sperimentale (Å)	a calcolato (Å)
Y1 1200°C	1,80	-	12,374	12,376
YG3 1200°C	-	1,74	12,394	12,392
YG7 1200°C	-	1,65	12,407	12,404

I risultati sperimentali sono in buon accordo con quelli calcolati. In figura 3.18 si può osservare che riportando i valori di a determinati sperimentalmente in funzione del contenuto di gadolinio si ottiene un andamento lineare come aspettato [10].

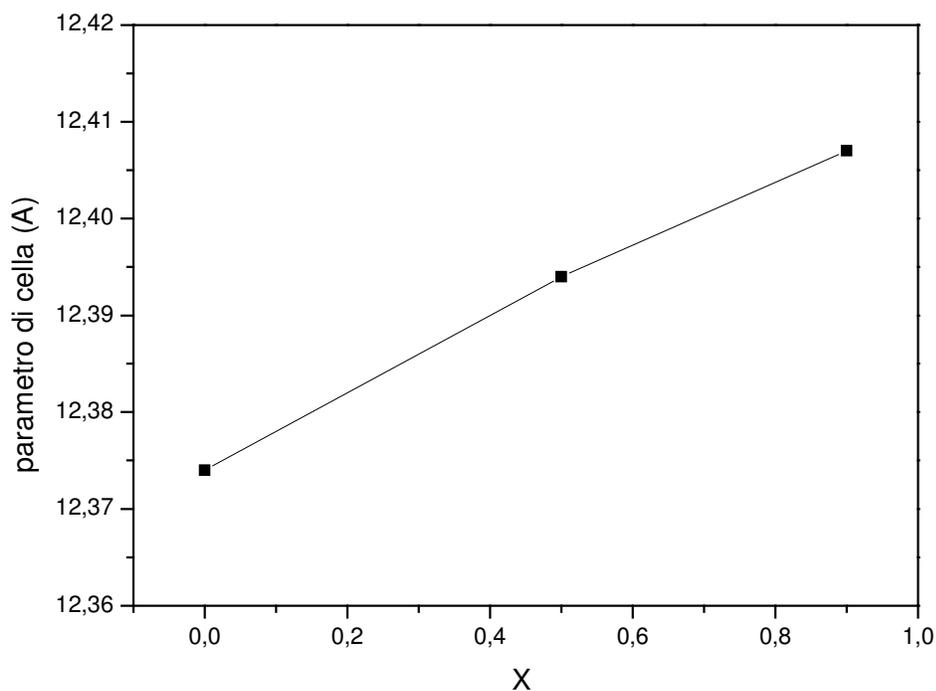


Figura 3.18 Parametro di cella in funzione di x per i garnet $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

In accordo con *Wolf et al.* [4], è stato trovato che la costante reticolare è indipendente dal contenuto di ferro, il che porta alla conclusione che il reticolo del garnet rimane stechiometrico e che il difetto o eccesso di ferro porta alla formazione di altre fasi. In un altro lavoro [22] è stato trovato invece che, per piccole deviazioni in difetto dalla stechiometria, YIG rimane omogeneo e a singola fase. In particolare, nell'intervallo di composizioni $1,63 < \text{Fe}/\text{Y} < 1,67$, in cui il contenuto di ferro varia tra il 36,90 wt% ($\text{Fe}/\text{Y}=1,63$) al 37,84 wt%, ($\text{Fe}/\text{Y}=1,67$), la costante reticolare decresce da $12,3762\text{\AA}$ a $12,3704\text{\AA}$ all'aumentare del contenuto di ferro. Per rapporti $\text{Fe}/\text{Y} > 1,67$ il parametro di cella rimane costante poiché l'eccesso di ferro forma una nuova fase.

• Prove dilatometriche

Per studiare il processo dinamico di densificazione ed individuare le condizioni di sinterizzazione ottimali sono state effettuate delle misure di dilatomia termica su barrette ottenute per pressatura uniaassiale delle polveri Y2 e YG4 calcinate a 1200°C . I risultati ottenuti sono mostrati nelle figure 3.13 e 3.14.

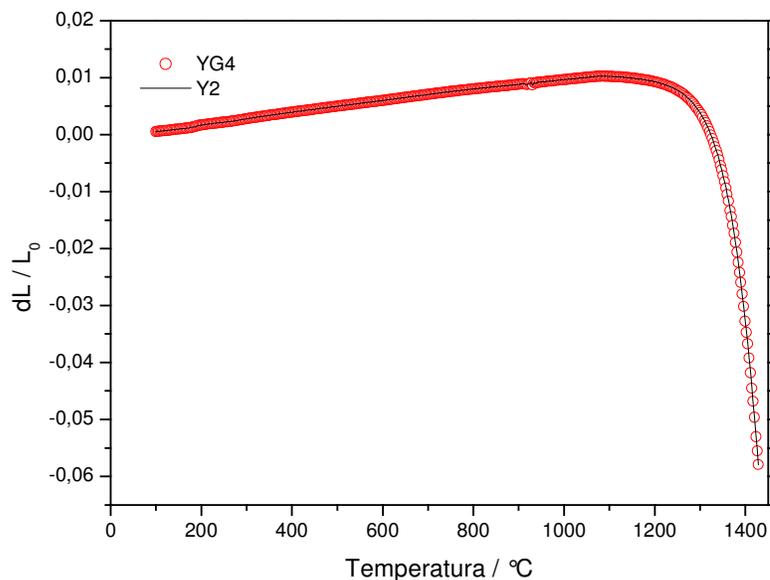


Figura 3.13 Ritiro (dL/L_0) dei campioni Y2 ($\text{Fe}/\text{Y}=1,55$) e YG4 ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})=1,61$) in funzione della temperatura (velocità di riscaldamento $5^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatura di picco 1450°C)

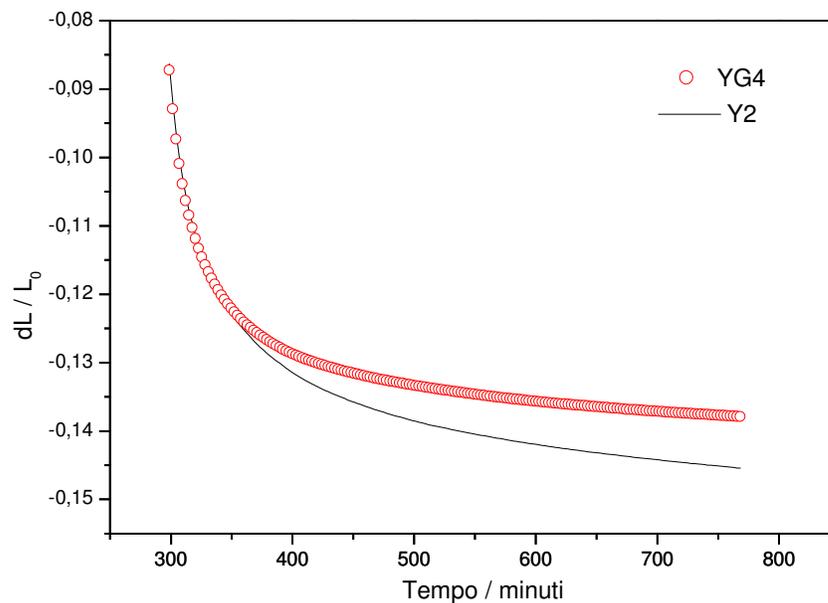


Figura 3.14 Ritiro (dL/L_0) dei campioni Y2 ($Fe/Y=1,55$) e YG4 ($Fe/(Y+Gd)=1,61$) in funzione del tempo di permanenza a 1450°C

Entrambi i campioni, raggiunta la temperatura di 1450°C subiscono un ritiro del 5,8%. Dopo la permanenza a temperatura per otto ore, il ritiro del campione Y2 è del 14,5%, corrispondente ad una densità finale del 92% (valore teorico 5.17 g/cm^3), per il campione in cui il Gd^{3+} sostituisce parzialmente l' Y^{3+} , YG4, il ritiro è del 13,8%, corrispondente ad una densità finale dell'88% (valore teorico calcolato 5.39 g/cm^3). In figura 3.14 è possibile osservare che, il tempo di permanenza alla temperatura di picco è sufficiente in entrambi i casi ad ottenere il massimo del ritiro, quindi, per ottenere sinterizzati ad alta densità, è necessario innalzare la temperatura di sinterizzazione. Tale trattamento termico è stato utilizzato anche da *Young et al.* [19] per sinterizzare una miscela di $YFeO_3$ e Fe_2O_3 ed ha reso possibile l'ottenimento di YIG con una densità vicina al 99% del valore teorico (5.17 g/cm^3). Lo stesso risultato è stato ottenuto sinterizzando la miscela a 1475°C per 4 ore.

3.2 Caratterizzazione dei sinterizzati

In tabella 3.4 sono riportate le densità relative e la dimensione media dei grani dei diversi sinterizzati preparati, nelle figure 3.15-3.25 sono riportate le micrografie SEM.

Tabella 3.4

Per i diversi campioni sono riportati i rapporti atomici determinati mediante ICP, la dimensione media dei grani, la densità relativa e la temperatura di sinterizzazione. Le polveri da cui sono stati ottenuti sono elencate in tab. 2.2, in tab. 2.1 sono riassunte le condizioni di coprecipitazione

Campione	Fe/(Y+Gd) o Fe/Y	Dimensione media dei grani (μm)	Densità	T ($^{\circ}\text{C}$)
SYG1	1,68	15	89%	1450
SYG2	1,68	5	91%	1450
SYG2L1	1,68	4,5	90%	1450
SYG4	1,61	4	88%	1450
SY2	1,55	3	92 %	1450
SYG6	1,82	13	98%	1470
SYG6L2	1,82	8	97%	1470
SY1	1,80	10	98%	1470
SYG7	1,65	6,5	98%	1470
SYG8	1,89	12	99%	1450
SY4	1,80	13,5	98%	1450

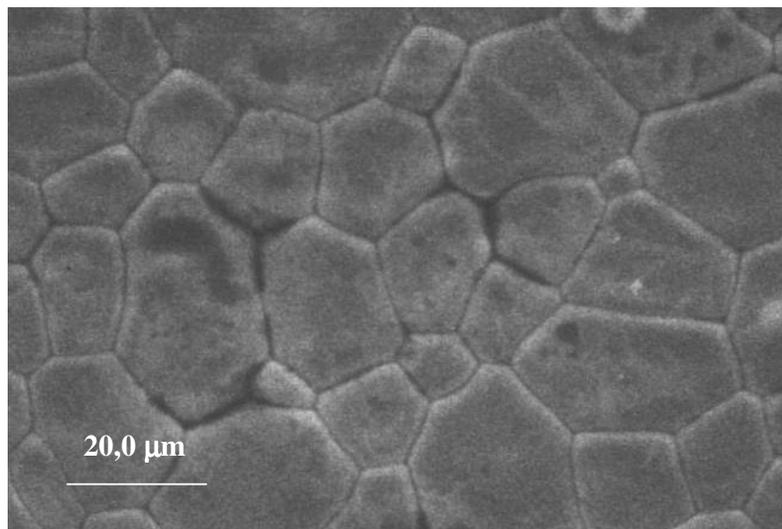


Figura 3.15 Micrografia SEM del campione SYG1 (Fe/(Y+Gd)=1,68) sinterizzato a 1450°C. Ingrandimento 1000X

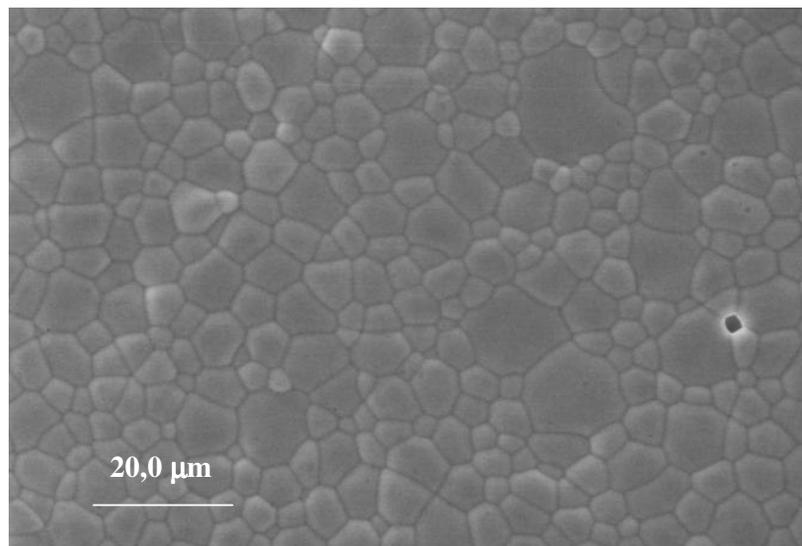


Figura 3.16 Micrografia SEM del campione SYG2 ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})=1,68$) sinterizzato a 1450°C . Ingrandimento 1000X

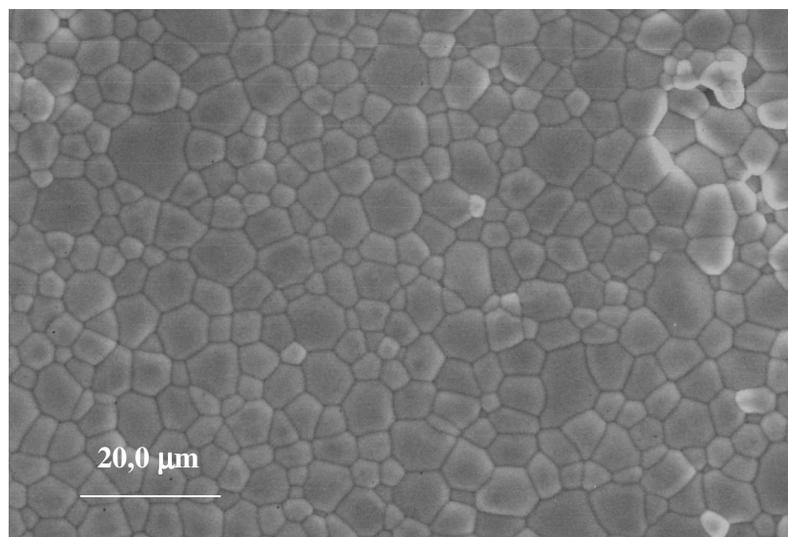


Figura 3.17 Micrografia SEM del campione SYG2L1 ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})=1,68$) sinterizzato a 1450°C . Ingrandimento 1000X

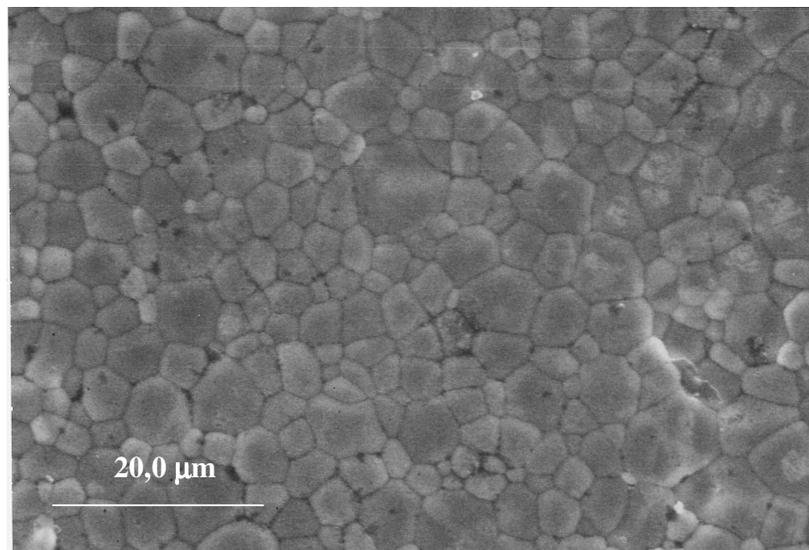


Figura 3.18 Micrografia SEM del campione SYG4 ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})=1,61$) sinterizzato a 1450°C . Ingrandimento 1500X

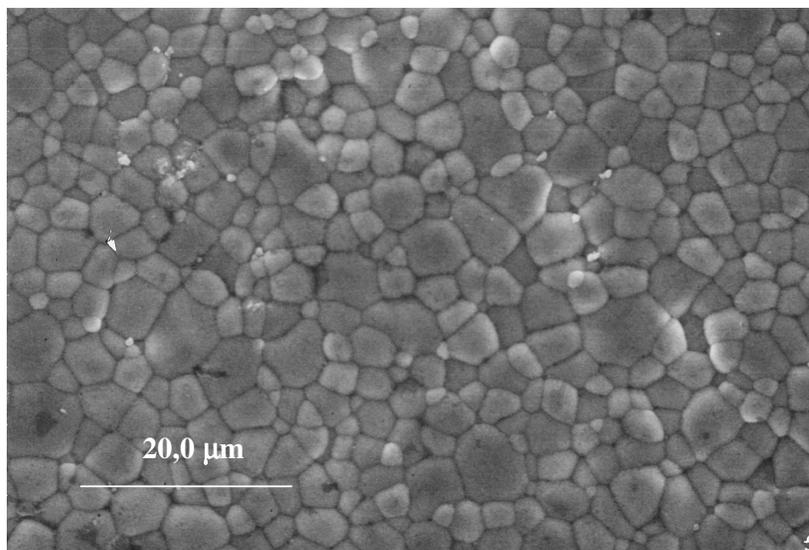


Figura 3.19 Micrografia SEM del campione SY2 ($\text{Fe}/\text{Y}=1,55$) sinterizzato a 1450°C . Ingrandimento 1500X

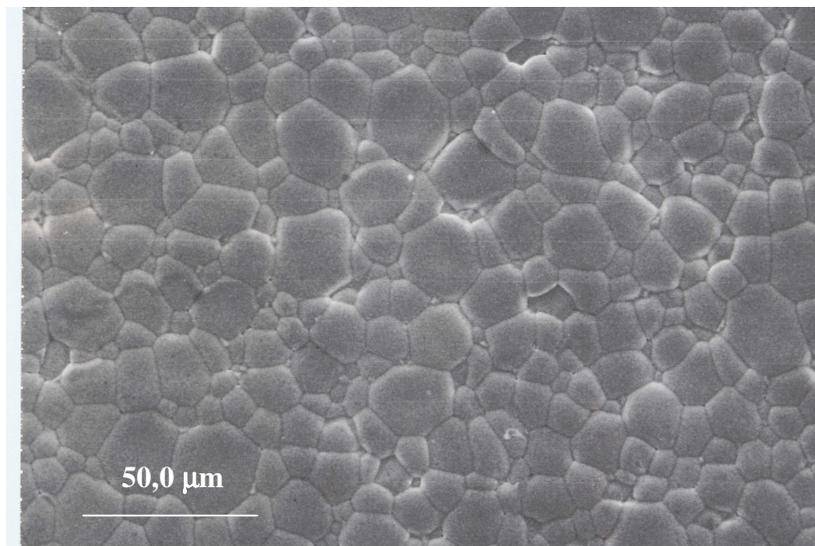


Figura 3.20 Micrografia SEM del campione SY1($Fe/Y=1,80$) sinterizzato a 1470°C. Ingrandimento 500X

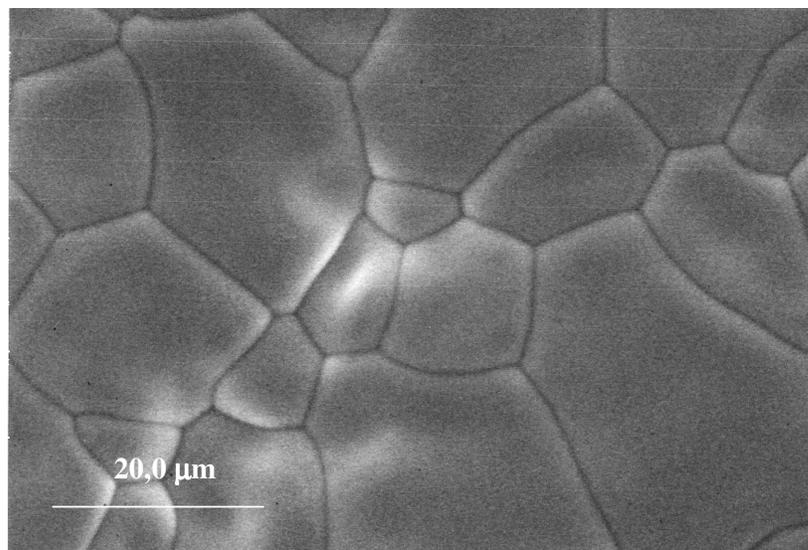


Figura 3.21 Micrografia SEM del campione SYG6 ($Fe/(Y+Gd)=1,82$) sinterizzato a 1470°C. Ingrandimento 1500X

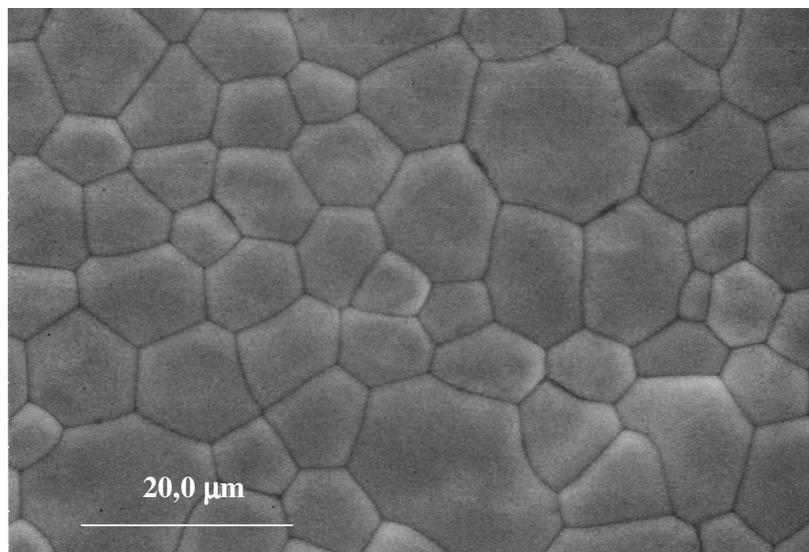


Figura 3.22 Micrografia SEM del campione SYG6L2 ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})=1,82$) sinterizzato a 1470°C . Ingrandimento 1500X

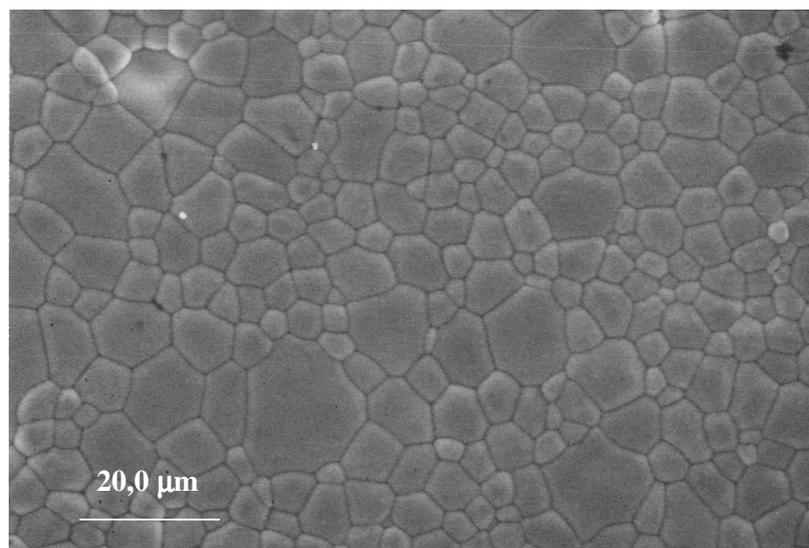


Figura 3.23 Micrografia SEM del campione SYG7 ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})=1,65$) sinterizzato a 1470°C . Ingrandimento 1000X

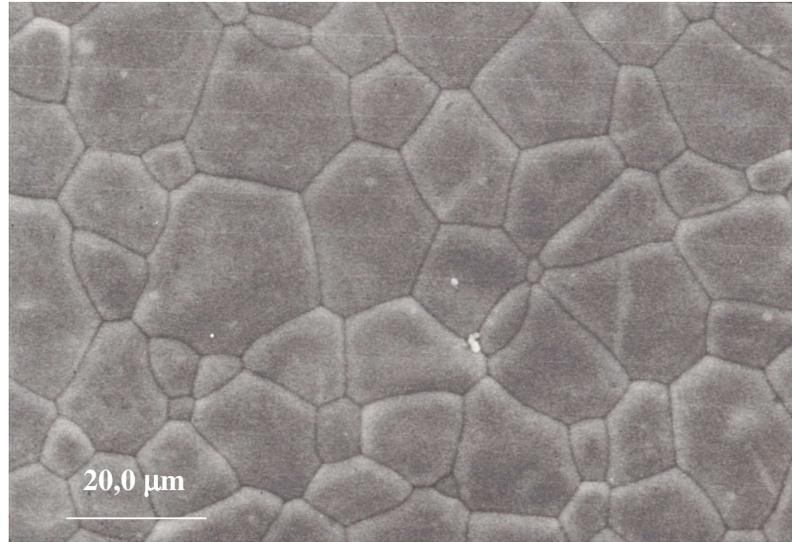


Figura 3.24 Micrografia SEM del campione SYG8 ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})=1,89$) sinterizzato a 1450°C . Ingrandimento 1000X

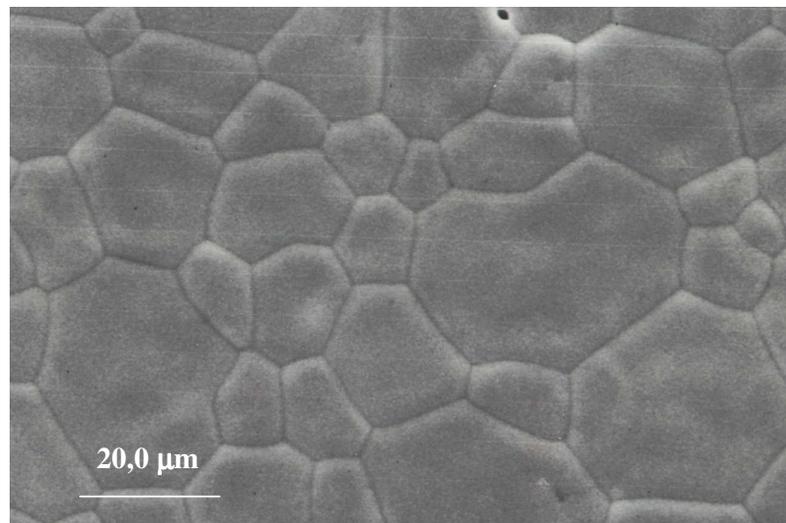


Figura 3.25 Micrografia SEM del campione SY4 ($\text{Fe}/\text{Y}=1,80$) sinterizzato a 1450°C . Ingrandimento 1000X

I campioni preparati partendo da una soluzione 0,25 molare dei nitrati metallici (tab. 2.1), raggiungono una densità del 98%, se sinterizzati a 1470°C, come richiesto per applicazioni a microonde. I campioni preparati partendo da una soluzione 1 M, alle temperature di 1460-1470°C, molto vicine al punto eutettico ($1469\pm 2^\circ\text{C}$) del diagramma di fase $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (figura 3.14), iniziano a fondere, probabilmente per la presenza di una maggiore quantità di impurezze. Per questi ultimi è stato quindi necessario adottare una temperatura di sinterizzazione di 1450°C, che comunque ha portato ad ottenere sinterizzati molto densi (SY4, $d=98\%$ e SYG8, $d=99\%$). I risultati ottenuti sono molto soddisfacenti in quanto la migliore densità riportata in letteratura per YIG è del 99% ed è stata ottenuta attraverso tecniche di pressatura a caldo [59]. I sinterizzati SYG2 ($d=91\%$) e SYG6 ($d=98\%$), hanno densità leggermente maggiori rispettivamente di SYG2L1 ($d=90\%$) e SYG6L2 ($d=97\%$), ottenuti aggiungendo alle polveri PVA e PEG prima del processo di formatura. L'aggiunta dei leganti non ha quindi migliorato la densità del materiale preparato ma ha avuto come unico effetto quello di diminuire leggermente la dimensione media dei grani. I sinterizzati SYG2, SYG2L1, SYG6 e SYG6L2 hanno rispettivamente una dimensione media dei grani di 5 μm , 4,5 μm , 13 μm e 8 μm .

Tutti i campioni hanno una microstruttura uniforme, omogenea nonostante le deviazioni delle composizioni dal valore stechiometrico e costituita da grani poligonali, la cui distribuzione di dimensioni è compresa tra 1 e 30 μm , come richiesto per ferriti per dispositivi a microonde [19, 20]. La dimensione media varia in funzione della composizione e della temperatura di sinterizzazione (tabella 3.4). Anche la tecnica di coprecipitazione e la concentrazione della soluzione dei nitrati metallici, possono influenzare la dimensione dei grani. Il campione ottenuto attraverso la tecnica diretta (SYG1) ha infatti una dimensione media di 15 μm mentre SYG2, caratterizzato dallo stesso rapporto $\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})$ e dallo stesso contenuto di gadolinio (tabelle 3.1 e 2.1), sinterizzato alla stessa temperatura ma preparato adottando la tecnica inversa, ha una dimensione media di 5 μm . Quest'effetto può essere attribuito a una diversa microstruttura delle polveri da cui sono stati ottenuti.

Dal confronto tra i campioni SY4 ($\text{Fe}/\text{Y}=1,80$) e SY1 ($\text{Fe}/\text{Y}=1,80$), preparati rispettivamente da una soluzione 1 e 0,25 M, si può affermare che, a parità di composizione, l'utilizzo di una concentrazione più elevata ha portato ad una dimensione media del grano maggiore. Il campione SY4, sebbene sia stato ottenuto a 1450°C, è caratterizzato da una dimensione media di 13,5 μm , nel sinterizzato SY1, ottenuto a 1470°C, la dimensione media è pari a 10 μm .

I campioni sono stati osservati anche in sezione e la porosità riscontrata nei sinterizzati di maggiore densità è caratterizzata da un numero molto piccolo di pori di dimensioni di circa $1\ \mu\text{m}$, come esempio in figura 3.26 è riportata la micrografia SEM della sezione del campione SYG8 (densità 99%).

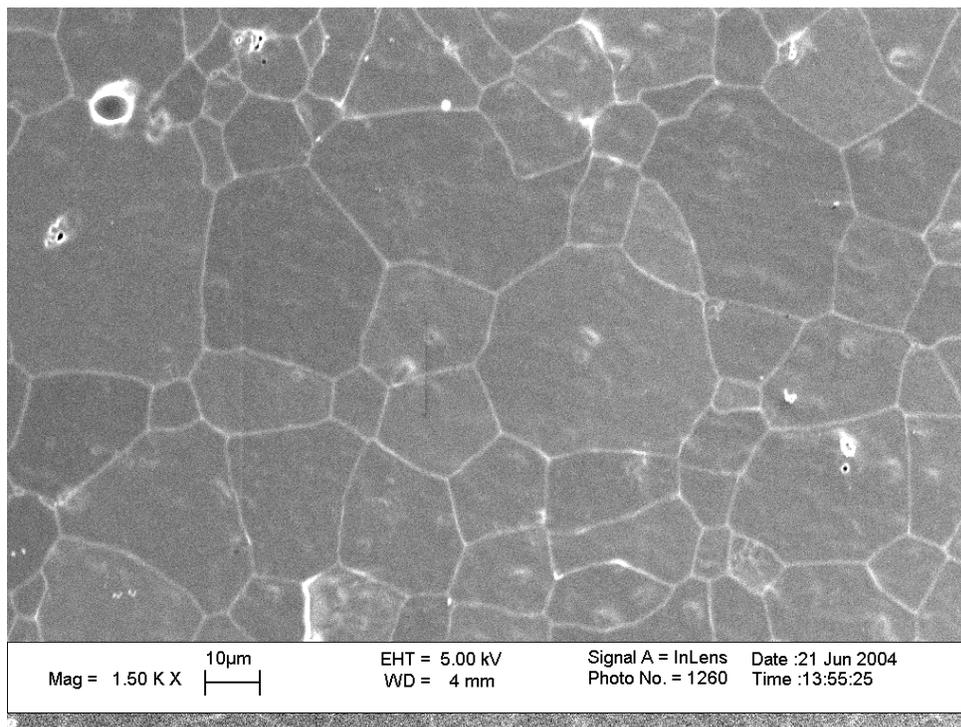


Figura 3.26 Micrografia SEM della sezione del campione SYG8 ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})=1,89$) sinterizzato a 1450°C . Ingrandimento 1500X

Nel caso invece dei campioni caratterizzati da densità $\leq 92\%$, la sezione presenta una porosità più accentuata. Ad esempio in figura 3.27 è riportata la micrografia SEM della sezione del campione SY2 (densità 92%).

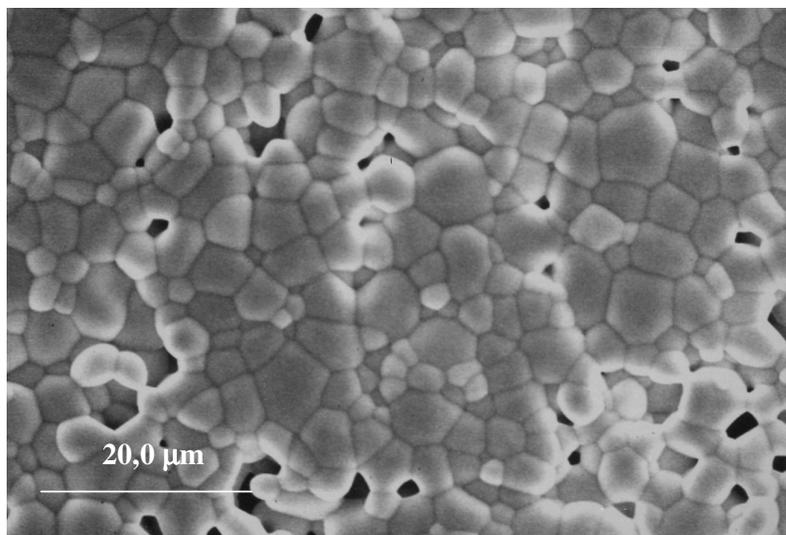


Figura 3.27 Micrografia SEM della sezione del campione SY2 (Fe/Y=1,55) sinterizzato a 1450°C. Ingrandimento 1500X

Per quanto concerne l'effetto della composizione sulla dimensione media dei grani sarebbe necessario condurre altri esperimenti. Tuttavia i risultati ottenuti per i campioni preparati con la tecnica inversa di coprecipitazione da una soluzione 0,25M, senza l'utilizzo di leganti, suggeriscono che, a parità di temperatura di sinterizzazione, aumentando il rapporto Fe/Y e/o Fe/(Y+Gd), la dimensione media dei grani aumenta leggermente (tabella 3.4).

I risultati ottenuti sono in buon accordo con quelli riportati da *Ahn et al.* [33], su polveri di YIG preparate utilizzando una precipitazione omogenea dei cloruri di ittrio e ferro attraverso la decomposizione termica dell'urea, calcinate a 900°C e che sinterizzate a 1450°C hanno raggiunto una densità del 95,1%. I sinterizzati preparati sono stati successivamente caratterizzati anche attraverso misure XRD. I campioni con un rapporto Fe/(Y+Gd) minore del valore stechiometrico anche alla temperatura di sinterizzazione sono costituiti dal garnet e dall'ortoferrite di ittrio, in accordo con il diagramma di fase Fe₂O₃-Y₂O₃ (figura 3.14), i campioni invece di composizione stechiometrica e più ricchi in ferro, eccetto SYG8, dalla sola fase cubica del garnet. Come esempio nelle figure 3.28, 3.29 e 3.30 sono riportati rispettivamente gli spettri dei campioni SYG2 (quasi stechiometrico), SYG4 (povero in ferro) e SYG6 (ricco in ferro).

Nello spettro del campione SYG8, il più ricco di tutti in ferro, sono presenti insieme ai riflessi della fase principale garnet alcuni picchi che sono stati attribuiti all'ematite ed alla magnetite (figura 3.31) e che non erano presenti nello spettro del campione calcinato a

1200°C (figura 3.15). Secondo il diagramma di fase, la magnetite inizia a formarsi alla temperatura di $1387^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$.

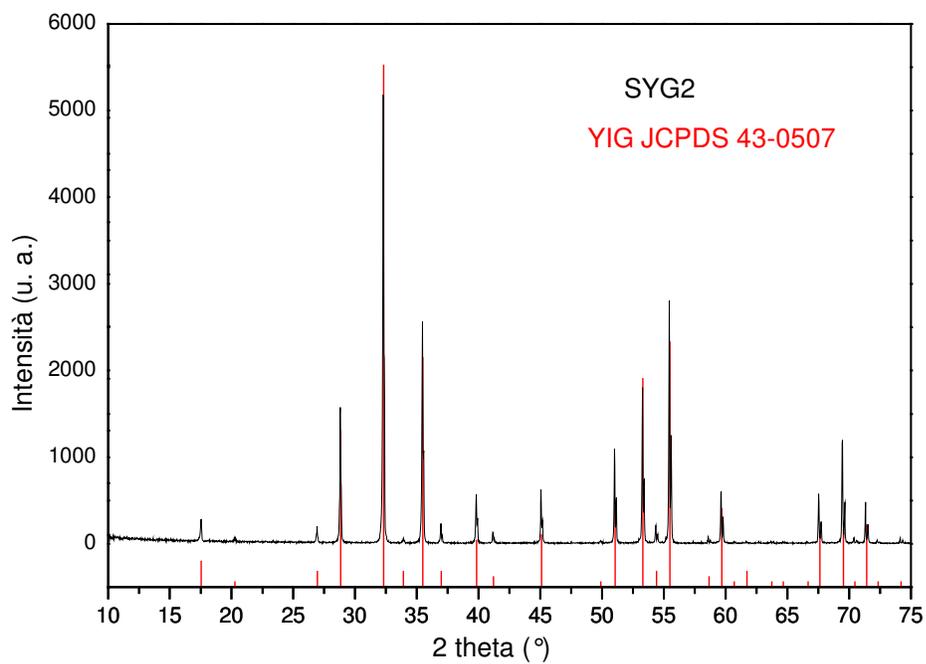


Figura 3.28 Spettro XRD del campione SYG2 ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})=1,68$) sinterizzato a 1450°C

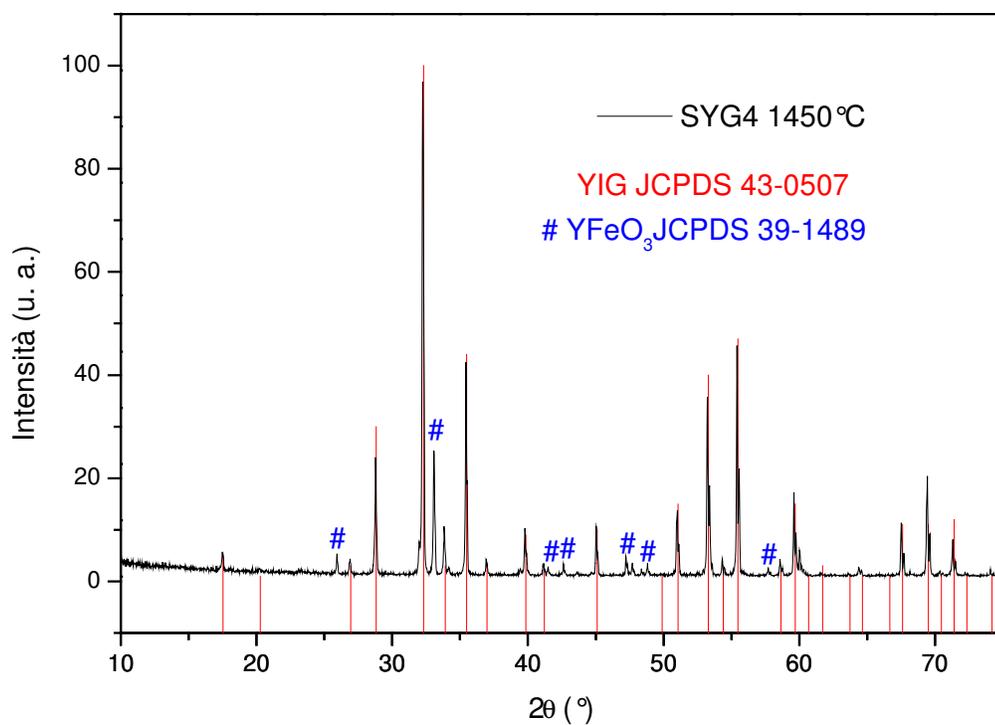


Figura 3.29 Spettro XRD del campione SYG4 ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})=1,61$) sinterizzato a 1450°C

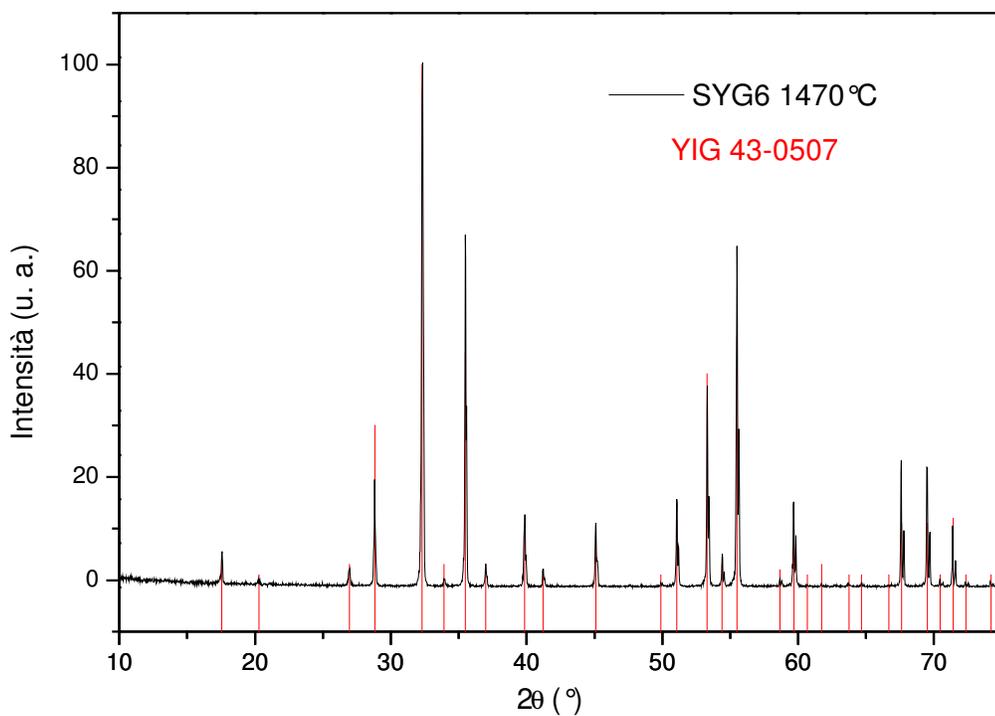


Figura 3.30 Spettro XRD del campione SYG6 ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})=1,82$) sinterizzato a 1470°C

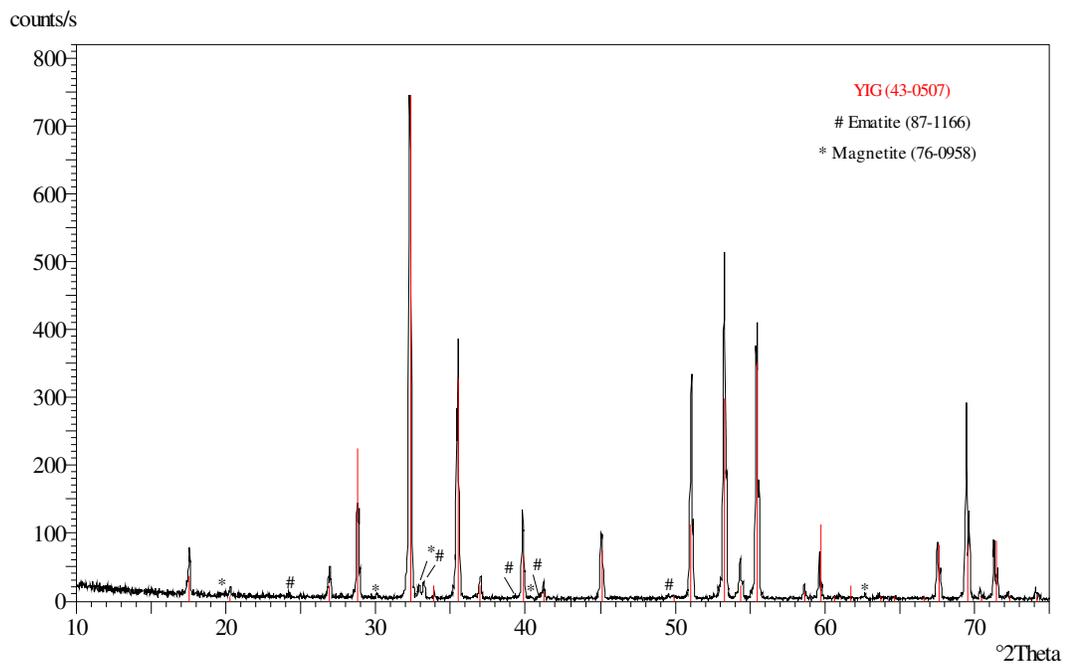


Figura 3.31 Spettro XRD del campione SYG8 ($\text{Fe}/(\text{Y}+\text{Gd})=1,89$) sinterizzato a 1450°C

Sui sinterizzati a maggiore densità SY1, SY4, SYG6, SYG6L1, SYG6L2, SYG7 e SYG8 sono state infine effettuate misure della larghezza di linea di risonanza ferromagnetica (ΔH_{-3db}) (tabella 3.5).

Tabella 3.5

Per i diversi campioni sono riportati il contenuto di gadolinio, i rapporti atomici determinati mediante ICP, la densità relativa, la dimensione media dei grani ed il valore di ΔH_{-3db}

Campione	$Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ (x)	Fe/(Y+Gd) o Fe/Y	Densità relativa	Dimensione media dei grani (μm)	ΔH_{-3db} (Oe)
SYG6	0,4	1,82	98 %	13	54,7
SYG6L1	0,4	1,82	97 %	-	80,0
SYG6L2	0,4	1,82	97 %	8	135
SYG7	0,9	1,65	98 %	6,5	71,4
SYG8	0,9	1,89	99%	12	74,2
SY1	3	1,80	98%	10	55,2
SY4	3	1,80	98%	13,5	50,7

I campioni SYG6, SY1 e SY4 sono caratterizzati da valori di ΔH_{-3db} simili e minori rispetto a quelli misurati nei campioni in cui è maggiore il contenuto di Gd (SYG7 e SYG8). Questo andamento è in accordo con quanto riportato da *Kuanr et al.* [8]. Nell'articolo citato infatti, effettuando misure di ΔH su garnet YGdIG di diversa composizione, hanno trovato che il valore di ΔH aumenta con il contenuto di Gd^{+3} , lentamente per piccole concentrazioni (minori di 1,1 ioni per unità di formula), e bruscamente per quantità maggiori.

Il valore di ΔH_{-3db} misurato per il campione SYG6 (54,7 Oe) è minore del valore ottenuto per SY1 (55,2 Oe), nonostante la presenza del Gd. Questo risultato può essere spiegato sulla base della microstruttura. In letteratura è infatti riportato che il valore della larghezza di linea di risonanza ferromagnetica è inversamente proporzionale alla dimensione dei grani [71], e la dimensione media per YG6 è pari a 13 μm , per SY1 è di 10 μm .

Il campione SYG8, sebbene caratterizzato da una dimensione media dei grani e da una densità relativa maggiore di SYG7, ha valori di ΔH_{-3db} leggermente maggiori. E' possibile attribuire quest'effetto alla presenza di piccole tracce di fasi secondarie (ematite, magnetite), rilevate dall'analisi ai raggi X sul sinterizzato (figura 3.31), che

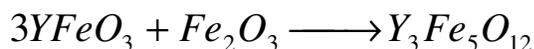
contribuiscono all'allargamento di linea [10]. Si può osservare che l'utilizzo di leganti ha un effetto deleterio sul valore di ΔH_{-3dB} . I valori elevati della larghezza di linea, nei campioni preparati utilizzando i leganti (SYG6L1 e SYG6L2), sono causati probabilmente dalla presenza di residui carboniosi e dal fatto che l'aggiunta del PVA e del PEG porta all'ottenimento di sinterizzati caratterizzati da grani più piccoli. Il campione (SYG6L1) ottenuto aggiungendo il leganti con il metodo 1 (pag. 50, 51) ha una larghezza di linea inferiore perché contiene una minore quantità di legante.

I valori di ΔH_{-3dB} di garnet YGdIG, utilizzati nei phase shifters, sono minori di 100 Oe [72], i risultati quindi ottenuti per i campioni preparati senza l'utilizzo di leganti è soddisfacente. I risultati relativi ai campioni Y1 1470°C e Y4 1450°C sono in accordo con quelli misurati da *Wolf e Rodrigue* [4] su campioni di YIG preparati attraverso la tecnica di coprecipitazione (50Oe).

La tecnica di coprecipitazione ha quindi reso possibile l'ottenimento di sinterizzati ad elevata densità (98-99%), con una microstruttura uniforme, costituita da grani la cui distribuzione di dimensioni è compresa tra 1 e 30 μm e con valori di ΔH minori di 100 Oe, come richiesto nel caso di ferriti per dispositivi a microonde.

Conclusioni

Polveri di garnet $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) e $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ (YGdIG) sono state ottenute con la tecnica di coprecipitazione inversa, utilizzando soluzioni dei nitrati metallici stechiometriche e con diversi rapporti atomici Fe/Y e/o Fe/(Y+Gd). E' stato trovato che questo rapporto ha una grande influenza sulla formazione delle fasi. In particolare se è minore del valore stechiometrico (Fe/Y e/o Fe/(Y+Gd) = 1,67), le polveri, a qualsiasi temperatura di calcinazione, sono costituite dal garnet cubico e dall'ortoferrite di ittrio e/o $\alpha-Fe_2O_3$. I campioni ricchi in ferro e quelli stechiometrici, cotti alla temperatura di 1200°C, sono costituiti dalla sola fase cubica del garnet, se calcinati a temperature minori sono costituiti invece dal garnet cubico, presente come fase principale, e dall'ortoferrite di ittrio e/o $\alpha-Fe_2O_3$. Nei campioni ricchi in ferro, la presenza dell'ortoferrite di ittrio ($YFeO_3$) a 900°C e la sua scomparsa alla temperatura di 1200°C, può essere attribuita, in accordo con diversi autori, alla seguente reazione allo stato solido:



I materiali sinterizzati in aria a 1450°C e 1470°C per 8 ore hanno densità comprese tra 88%-98% del valore teorico, in funzione principalmente della temperatura di sinterizzazione. Si è osservato che anche la concentrazione dei nitrati metallici, utilizzata nella coprecipitazione, può influire. In particolare, i campioni ottenuti adottando una concentrazione 1M e sinterizzati a 1450°C raggiungono densità del 98-99%, mentre per i campioni preparati da soluzioni 0,25M è necessario adottare una temperatura di sinterizzazione di 1470°C per ottenere tali risultati. L'aggiunta dei leganti (PVA e PEG), prima del processo di formatura, non ha portato ad ottenere materiali più densi, ha avuto come unico effetto sulla microstruttura quello di diminuire la dimensione media dei grani. Per i diversi campioni la microstruttura è uniforme, omogenea nonostante le deviazioni delle composizioni dalla stechiometria e costituita da grani poligonali la cui distribuzione di dimensioni è compresa tra 1 e 30 μm , come richiesto per ferriti per dispositivi a microonde.

La dimensione media varia in funzione della composizione e della temperatura di sinterizzazione. Per quanto concerne l'effetto della composizione, i risultati ottenuti per i campioni preparati a partire da una soluzione 0,25 M dei nitrati metallici, suggeriscono

che, a parità di temperatura di sinterizzazione, aumentando il contenuto di ferro, la dimensione media dei grani aumenta leggermente.

Anche le condizioni di precipitazione influenzano questa grandezza. In particolare, l'utilizzo di una concentrazione più elevata porta ad ottenere sinterizzati caratterizzati da una maggiore dimensione media dei grani.

I materiali preparati sono stati infine caratterizzati attraverso misure della larghezza di linea di risonanza ferromagnetica (ΔH). I valori ottenuti per i campioni preparati senza utilizzare i leganti sono compresi tra 50,7 e 74,2 Oe, l'aggiunta del PVA e del PEG determina un grande incremento del valore di ΔH . In accordo con dati di letteratura, è stato trovato che il valore di ΔH aumenta con il contenuto di Gd^{+3} .

I risultati ottenuti sono in ottimo accordo con i valori di ΔH di garnet $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ utilizzati nei phase shifters e con valori di letteratura.

Bibliografia

- [1] S. Geschwind, *Phis. Rev.*, **121**, 363-374, 1961
- [2] R. Valenzuela, in “Magnetic Ceramics” (Cambridge University Press 1994)
- [3] M. P. Horvath, *J. Magn. Magn. Mater.*, **215-216**, 171-183, 2000
- [4] W. P. Wolf and G. P. Rodrigue, *J. Appl. Phys.*, **29** (1), 105-108, 1958
- [5] G. Boghetich, *Mat. Eng.*, **9** (3-4), 275-283, 1998
- [6] R. Roveda, C. Borghese and G. Cattarin, *IEEE Transaction on microwave theory and technique*, **20** (2), 89-96, 1972
- [7] B. K. Kuanr, P. K. Singh and P. Kishan, *J. Appl. Phys.*, **61** (8), 4379-4381, 1987
- [8] B. K. Kuanr, *J. Magn. Magn. Mater.*, **170**, 40-48, 1997
- [9] M. S. Lataifeh, *Solid State Commun.*, **97** (9), 805-807, 1996
- [10] A. J. Moulson, J. M. Herbert in “Electroceramics: materials, properties, applications” (Chapman & Hall, London, 1990)
- [11] T. Inui and N. Ogasawara, *J. Appl. Phys.*, **49** (3), 2019-2024, 1978
- [12] W. E. Hord, *Microwave J.*, **31**, 105-115, 1988
- [13] A. Globus and M. Guyot, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **52**, 427, 1972
- [14] D. Cruickshank, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **23**, 2721-2726, 2003
- [15] J. T. Vaughn, P. R. Cox, G. P. Rodrigue and G. R. Harrison, *IEEE Transaction on microwave theory and Tecniques*, **43** (5), 1017-1022, 1995
- [16] F. Bertaut and F. Forrat, *Compt. Rend.*, **242**, 382, 1956
- [17] S. Geller and M.A. Gilleo, *Acta Cryst.*, **10**, 239, 1957
- [18] M. Gasgnier, J. Ostoréro and A. Petit, *J. Alloys Compd.*, **275-277**, 41-45, 1998
- [19] R. J. Young, T. B. Wu and I.N. Lin, *Mat. Res. Bull.*, **22**, 1475-1482, 1987
- [20] A. E. Paladino and E. A. Maguire, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** (2), 98-102, 1970
- [21] U. Hoeppe, Proc. of the 8th international Conference on Ferrites (ICF8), September 2000, Kyoto
- [22] M. Balla, E. Sterk and M. Tardos, *J. Magn. Magn. Mater.*, **19**, 123-125, 1980
- [23] W.T. Kim, Y. Y. Song, S. C. Yu, J. R: Park and S. S. Lee, *Electron Technol.*, **31** (1), 121-128, 1998
- [24] Y. Y. Song, S. C. Yu, W.T. Kim, J. R. Park, and T. K. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.*, **177-181**, 257-258, 1998.
- [25] J-D Lee, K-S Kim, S-J Kim and T-O Kim, *J. Korean Ceram. Soc.*, **35** (10), 1014-1019, 1998.
- [26] R. Nitsche, G. Tippelt and G. Amthauer, *J. Mat. Sci.*, **29**, 2903-2910, 1994
- [27] P. Apte, H Burke and H, Pickup, *J. Mater. Res.*, **7**, 706-711, 1992

-
- [28] P. Vaqueiro, M.A. Lopez-Quintela, and J. Rivas, *J. Mater. Chem.*, **7** (3), 501-504, 1997
- [29] M. Jafelicci Jr. and R.H.M. Godoi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **226-230**, 1421-1423, 2001
- [30] E. V. Tkachenko, A. G. Shapovalov, I.P. Paznikov, and N. L. Aksel'rod, *Zh. Prikl. Khim.*, **52** (5), 1154-1155, 1979
- [31] V. P. Chalyi and K. P. Danil'chenko, *Neorg. Mater.*, **9** (7), 1208-1210, 1973
- [32] P. Grosseau, A. Bachiorrini and B. Guilhot, *J. Thermal Anal.*, **46**, 1645-1655, 1996
- [33] Y. S. Ahn, M. H. Han and C. O. Kim, *J. Mat. Sci.*, **31**, 4233-4240, 1996
- [34] P. Grosseau, A. Bachiorrini et B. Guilhot, *Powder Technology*, **93**, 247-251, 1997
- [35] M. Ristic, I. Nowik, S. Popovic, I. Felner and S. Music, *Mater. Lett.*, **57**, 2584-2590, 2003
- [36] E. Matijevic, W. P. Hsu, G. Wang, *Colloids Surf.*, **61**, 255, 1991]
- [37] C. D. Veitch, *J. Mat. Sci.*, **26**, 6527-6532, 1991
- [38] M. P. Pechini, U. S. Patent No. 3, July 1967, 330, 69
- [39] P. Vaqueiro and M.A. Lopez-Quintela, *Chem. Mater.*, **9**, 2836-2841, 1997
- [40] M. Pal and D. Chakravorty, *Physica E*, **5**, 200-203, 2000
- [41] C. D. E. Lakeman, D. A. Payne, *Mat. Chem. and Phys.*, **38**, 305-324, 1994
- [42] K. Matsumoto, K. Yamamguchi & T. Fujii, *J. Appl. Phys.*, **69**, 5918-5920, 1991
- [43] K. Masters, *Spray Drying*, 4th ed. Wiley, New York 1985
- [44] W.R: Marshall, in "Atomization and Spray Drying", Chem. Eng. Prog. Monogr. Ser. **50** (2), 1954
- [45] P.S. Amonsens, *InterCeram.*, **19** (1), 56-59, 1970
- [46] S. Lukasiewicz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (4) 617-24, 1989
- [47] K. Matsumoto, Y. Yamanobe, S. Sasaki, T. Fujii, K. Honda and T. Miyamoto, *J. Appl. Phys.*, **70** (10), 5912-5914, 1991
- [48] H. K. Xu, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, and G. C. Hadjipanayis, *J. Mater. Res.*, **7**, 712-716, 1992
- [49] E.R. Hoffman, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **51** (3), 240-42, 1972
- [50] L. Levine "Organic (Temporary) Binders for Ceramic Systems" *Ceramic Age* Jan. 39-42; Feb 25-28 32-36 (1960)
- [51] A.G. Pincus and L.E. Shipley, *Ceram. Ind.*, **92** (106-109), 146, 1969
- [52] J.W. Harvey and D.W. Johnson Jr, *Am. Soc. Ceram. Bull.*, **59** (6) 637-39 645 (1980)
- [53] R. A. Laudise, J. H. Cricket and A.A. Ballman, *J. Phys. Chem.*, **65**, 359, 1961
- [54] R. A. Laudise and B. D. Kolb, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (2), 51-53, 1962
- [55] M. Inoue, T. Nishikawa and T. Inui, *J. Mater. Res.*, **13** (4), 856-860, 1998

-
- [56] Y. S. Cho, V. L. Burdick, V. R. W. Amarakoon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (6), 1605-1608, 1997
- [57] D. Roy, R. Bhatnagar and D. Bahadur, *J. Mat. Sci.*, **20**, 157-164, 1985
- [58] J. Ostoréro, M. Gasgnier, A. Petit, *J. Alloys Compd.*, **262-263**, 275-280, 1997
- [59] A.H. Shaari, H. A. A. Sidek and M. Hashim, *J. Mat. Sci.*, **12** (23), 1838-1841, 1993
- [60] I. J. MCColm and N. J. Clark, "Forming, shaping and working of high performance ceramics" 1998 Blackie, Glasgow pag 1-338
- [61] A. Znidarusic, M. Limpel, M. Drogenik, *IEEE Trans. Magnetism*, **31** (3), 950, 1995
- [62] R. L. Coble, *Sintering-Theory and Practice*, p 145, ed. by D. Kolar, S. Pejovnik, and M. Ristic, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1982
- [63] W. R. Holmquist, C. F. Kool, and R. W. Moss, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **44**, 194, 1961
- [64] A. Sztaniszlav, E. Sterk, L. Fetter, M. Farkas-Jahnke, and J. Labar, *J. Magn. Magn. Mater.*, **41**, 75, 1984
- [65] R. J. Young, T. B. Wu and I. N. Lin, *J. Mat. Sci.*, **25**, 3566-3572, 1990
- [66] L. Torres, C. de Francisco, J. Munoz, M. Zazo and J. I. Iniguez, *J. Appl. Phys.*, **73** (10), 1993
- [67] R. D. Peclamedu, R. Roy and D. K. Agrawal, *J. Mater. Res.*, **16** (10), 2770-2772, 2001
- [68] C. H. Lin, H. Y. Chang, and I. N. Lin, *IEEE Trans. Magnetism*, **33** (5), 3415-3417, 1997
- [69] O. Yamaguchi, Y. Mukaida and A. Hayashida, *J. Mat. Sci. Lett.*, **9**, 1314-1315, 1990
- [70] M. I. Yanovskaya, T. Rogova, S. A. Ivanov, N. V. Kolgauova and N. YA. Turova, *J. Mater. Sci. Lett.* **6**, 274, 1987
- [71] S. G. Gokarn, V. R. Palkar and M. S. Multani, *Mater. Res. Bull.*, **17** (8), 957-962, 1982
- [72] J. R. Park, T. H. Kim and T. G. Cuoy, *Electron Technol.*, **31** (1), 114-119, 1998