

ELABORATION DE POUDRES DE YIG PAR COPRECIPITATION

*P. Grosseau*¹, *A. Bachiorrini*² et *B. Guilhot*¹

¹Centre SPIN, Ecole Nationale Supérieure des Mines, 158, cours Fauriel 42023 Saint-Etienne Cédex 2, France

²D.S.T.C., Università di Udine, Via del Cottonificio 108, 33100 Udine, Italie

(Reçu le 3 Juin 1995)

Abstract

This paper deals with an original method for the preparation of ferrites with the garnet structure by coprecipitation.

The different transformations of the coprecipitated hydroxide during heat treatment are studied and reported.

YIG crystallization from amorphous oxide is significantly dependent of some parameters.

However, pure homogeneous materials can be obtained at low temperature (800–850°C) for Al substituted YIG $Y_3Al_xFe_{(5-x)}O_{12}$ with $0.5 \leq x \leq 1$.

Keywords: preparation of ferrites, YIG crystallization

Introduction

De par leurs propriétés magnétiques en hyperfréquences, le YIG et ses dérivés substitués présentent un intérêt de premier ordre dans la conception des dispositifs microondes (isolateurs, circulateurs, déphaseurs).

Dans la majorité des cas, les ferrites utilisés dans ces dispositifs sont des céramiques polycristallines. Ces dernières sont obtenues industriellement par frittage de la poudre de YIG synthétisée par réaction entre les oxydes métalliques Y_2O_3 et Fe_2O_3 . Cette méthode permet d'obtenir des matériaux de bonne qualité avec une reproductibilité satisfaisante. Elle ne semble cependant pas très bien adaptée à l'élaboration des grenats substitués qui nécessite l'utilisation de broyages prolongés susceptibles de compromettre la pureté du matériau.

Dans ce cas particulier, les procédés d'élaboration par voie chimique semblent être une alternative intéressante à développer.

Nous présentons ici une méthode originale d'élaboration par coprecipitation des grenats de formule générale $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$.

Les études sur ce sujet sont peu nombreuses [1, 2] bien que cette technique ait souvent été utilisée lors des premiers travaux concernant les propriétés magnétiques du YIG [3].

Procédure expérimentale

La coprécipitation

La méthode que nous avons mise au point consiste à précipiter un hydroxyde mixte de fer et d'yttrium en mélangeant une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (plus éventuellement $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) avec une solution d'ammoniaque de *pH* compris entre 10 et 11.

La coprécipitation ne peut être obtenue que par introduction des sels dans l'ammoniaque et non l'inverse car alors la précipitation des espèces Y^{3+} et Fe^{3+} n'est pas simultanée [4].

Le dispositif expérimental est constitué d'un réacteur thermostaté à 25°C muni d'un agitateur à vitesse variable et de deux pompes péristaltiques permettant l'introduction des réactifs.

Au départ, on introduit dans le réacteur trois litres d'une solution d'ammoniaque de *pH* compris entre 10 et 11. On prépare indépendamment 250 ml d'une solution de nitrates de fer et d'yttrium telle que:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Al}^{3+}]}{[\text{Y}^{3+}]} = \frac{5}{3} \quad \text{et} \quad [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Al}^{3+}] + [\text{Y}^{3+}] = 1 \text{ M}$$

Cette solution est alors introduite dans le réacteur à la vitesse de 7 ml min⁻¹, le *pH* étant maintenu constant par l'introduction simultanée d'une solution concentrée d'ammoniaque.

Lorsque la synthèse est terminée, le coprécipité obtenu est séparé de la phase liquide par centrifugation (3500 tr/min pendant 5 min) et peut être lavé plusieurs fois. Chaque lavage est réalisé en agitant pendant une heure le coprécipité en suspension dans trois litres d'eau permutée.

A l'issue du dernier lavage, le coprécipité est séché pendant 24 heures à 65°C puis désaggloméré en quelques secondes dans un broyeur par écrasement.

Les techniques d'analyse

Le comportement thermique des coprécipités synthétisés est étudié par analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse des gaz de décomposition par spectrométrie infra-rouge (IRTF), par analyse thermique différentielle (ATD) et par diffractométrie de rayons X à haute température (DRXHT).

L'analyse thermogravimétrique est réalisée avec une microbalance SETARAM TGDSC 111 et l'analyse des gaz avec un spectromètre à transformée de Fourier BIORAD FTS 40.

L'analyse thermique différentielle est effectuée sur un appareil PERKIN-ELMER DTA 1700.

Pour toutes ces analyses, les expérimentations sont réalisées sous balayage d'oxygène avec une vitesse de montée en température de 20°C min⁻¹.

Dans tous les cas, les résultats expérimentaux sont identiques sous oxygène ou sous air.

L'analyse par diffractométrie de rayons X à haute température est réalisée avec un diffractomètre SIEMENS D500 équipé d'une chambre haute température. L'échantillon est déposé sur un barreau de platine chauffé par effet Joule. Les expérimentations sont effectuées sous air ambiant.

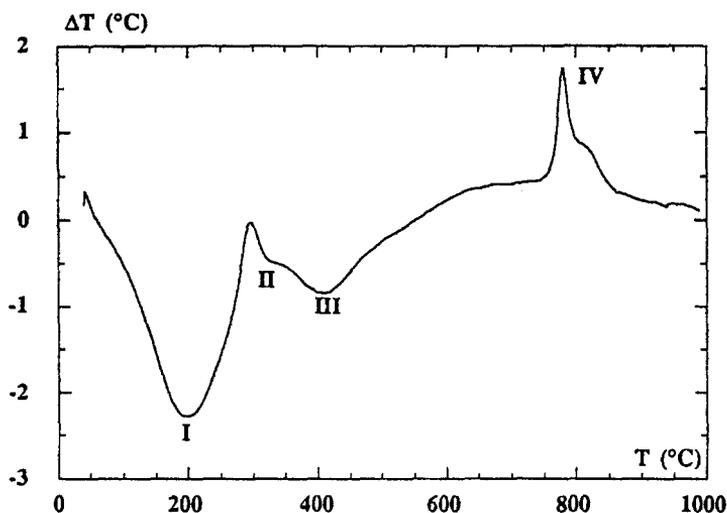


Fig. 1 Courbe d'ATD pour un coprécipité non lavé élaboré à pH 10,5

Résultats expérimentaux

Décomposition thermique du coprécipité

La figure 1 représente la courbe obtenue par ATD pour un coprécipité élaboré à pH 10,5 et non lavé. Cette courbe révèle l'existence de quatre phénomènes thermiques distincts. La courbe d'ATG correspondante ainsi que le chromatogramme d'analyse des gaz sont représentés sur les figures 2 et 3. Les pics endothermiques I, II et III sont relatifs à des décompositions avec dégagement gazeux, le double pic exothermique IV ne s'accompagne d'aucune perte de masse et est provoqué par des réactions de cristallisation. Nous pouvons détailler les différentes étapes de la décomposition à l'aide de l'analyse des gaz par spectrométrie infra-rouge.

Pic I

Pic endothermique large et intense provoqué par un départ d'eau adsorbée vers 100°C puis par la décomposition de l'hydroxyde (vers 200°C).

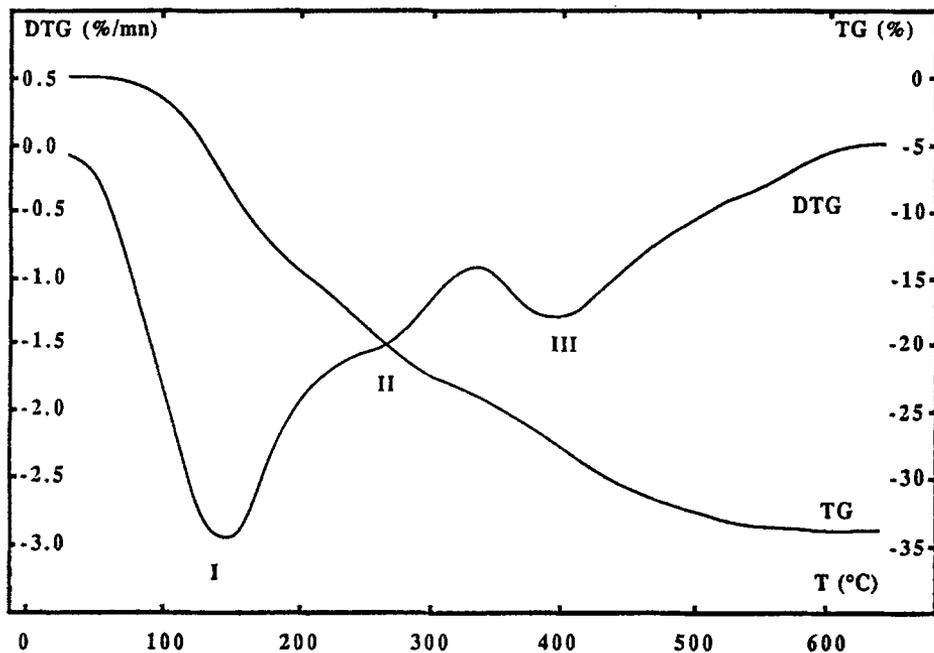


Fig. 2 Courbe d'analyse thermogravimétrique (TG) et sa courbe dérivée (DTG) pour un coprecipité non lavé élaboré à pH 10,5

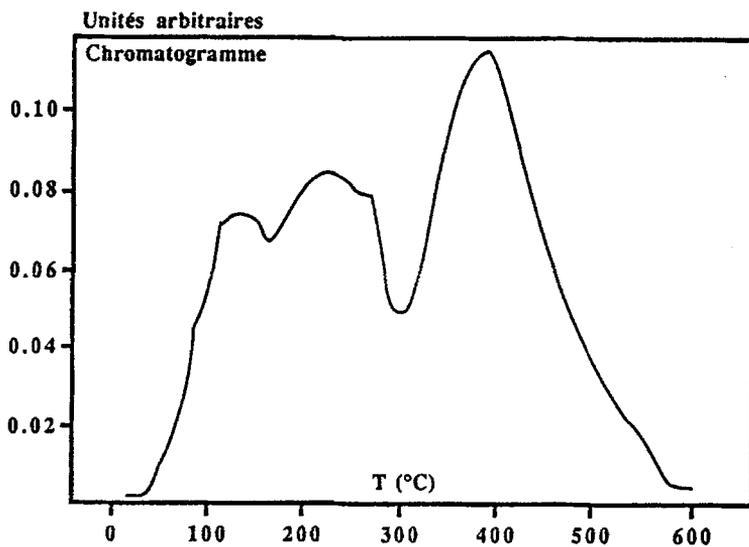


Fig. 3 Chromatogramme des gaz de décomposition: évolution en fonction du temps de la concentration en espèces absorbantes dans le gaz de balayage utilisé pour l'analyse thermogravimétrique (O_2)

Pic II

Pic endothermique vers 300°C provoqué par un départ d'ammoniac NH_3 (figure 4).

L'épaulement du pic II observé sur le chromatogramme est dû à un dégagement de monoxyde d'azote NO (figure 5) provenant sans doute de la décomposition des espèces NH_4NO_3 [5].

Nous avons également pu vérifier que ce pic endothermique était provoqué par la présence d'impuretés provenant de l'ammoniaque par analyse thermique

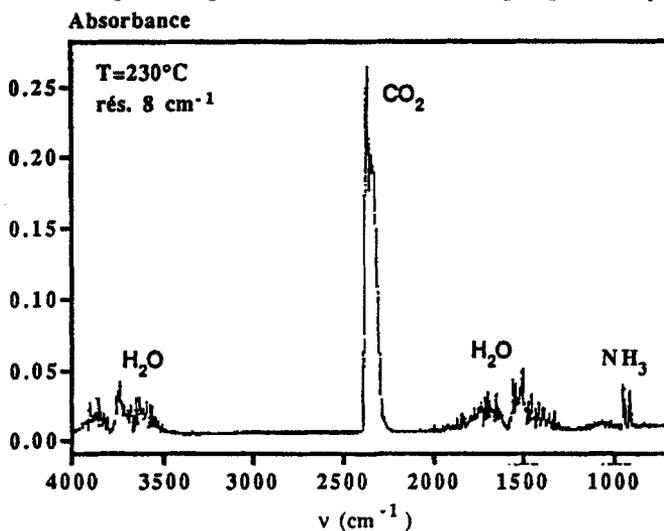


Fig. 4 Spectre d'absorption IR des gaz de décomposition à $T=230^\circ\text{C}$

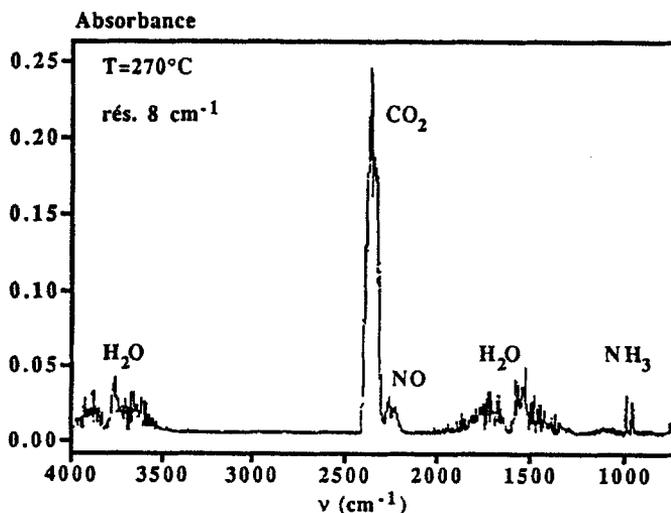


Fig. 5 Spectre d'absorption IR des gaz de décomposition à $T=270^\circ\text{C}$

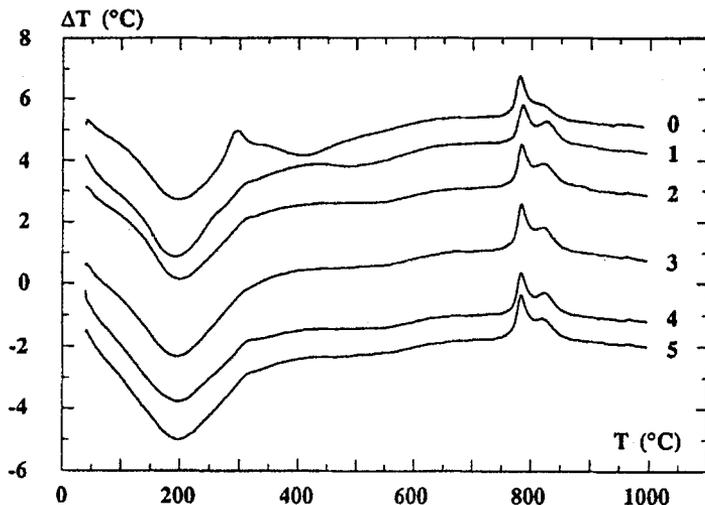


Fig. 6 Courbes d'ATD pour des coprécipités élaborés à pH 10,5 et lavés jusqu'à cinq fois avec de l'eau permutée

différentielle des coprécipités obtenus après lavage. Les lavages sont effectués avec de l'eau permutée ou bien une solution d'ammoniaque de pH 10,5 et leur nombre variant entre 1 et 5. Les courbes d'ATD correspondantes sont représentées sur les figures 6 et 7. Lorsque les lavages sont réalisés avec l'eau permutée, le pic II diminue en intensité alors que dans le cas de l'ammoniaque, il disparaît après le premier lavage puis réapparaît et son intensité croît avec le nombre de lavages.

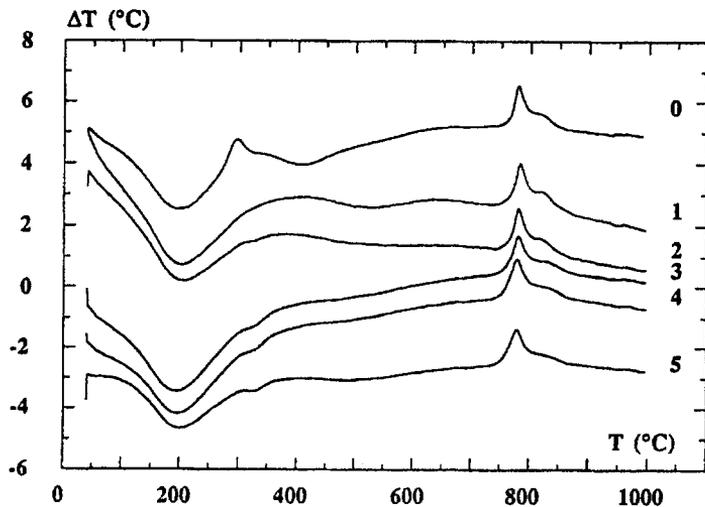


Fig. 7 Courbes d'ATD pour des coprécipités élaborés à pH 10,5 et lavés jusqu'à cinq fois avec une solution d'ammoniaque de pH 10,5

Pic III

Quel que soit le solvant utilisé pour effectuer les lavages, nous pouvons observer la disparition progressive du pic endothermique III (situé entre 350 et 600°C) lorsque le nombre de lavages augmente (figures 6 et 7).

L'analyse des gaz issus de la décomposition indique un dégagement important du dioxyde d'azote NO_2 (figures 3 et 8). Ce pic est donc provoqué par la décomposition des nitrates.

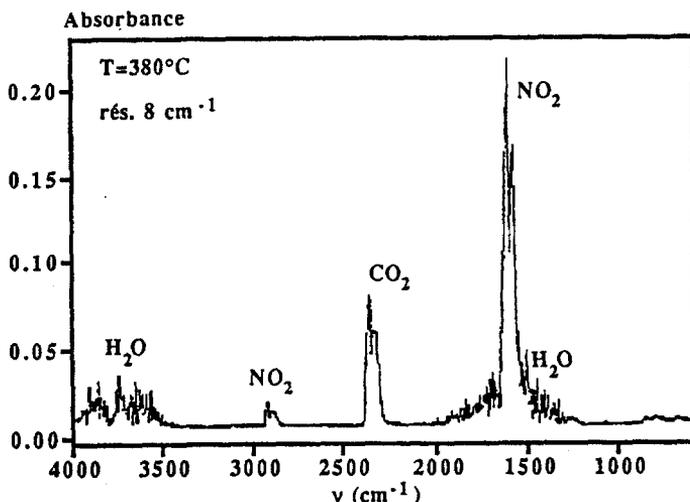


Fig. 8 Spectre d'absorption IR des gaz de décomposition à $T=380^\circ\text{C}$

Enfin, le double pic exothermique IV, provoqué par la cristallisation de l'oxyde mixte amorphe obtenu après décomposition du coprécipité laisse apparaître un processus complexe. Nous avons pu observer l'influence de certains paramètres de la synthèse sur les transformations caractérisées par ce phénomène.

Cristallisation de l'oxyde mixte

Yamaguchi *et al.*, en élaborant le YIG à partir d'un gel préparé par hydrolyse d'un alkoxyde mixte de fer et d'yttrium, obtiennent également une courbe d'ATD présentant deux pics exothermiques autour de 800°C [6]. Ces auteurs montrent alors que le premier pic exothermique correspond à la cristallisation de la variété quadratique de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ et le second pic à la transformation $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ quadratique \rightarrow $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ cubique (YIG).

Le coprécipité que nous élaborons ne conduit pas à la formation de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ quadratique.

Le processus de cristallisation est étudié par diffractométrie de rayons X à haute température.

A l'aide de cette technique, nous pouvons imposer à notre échantillon un traitement thermique programmé et déterminer, à un instant donné, la nature des phases cristallisées en présence.

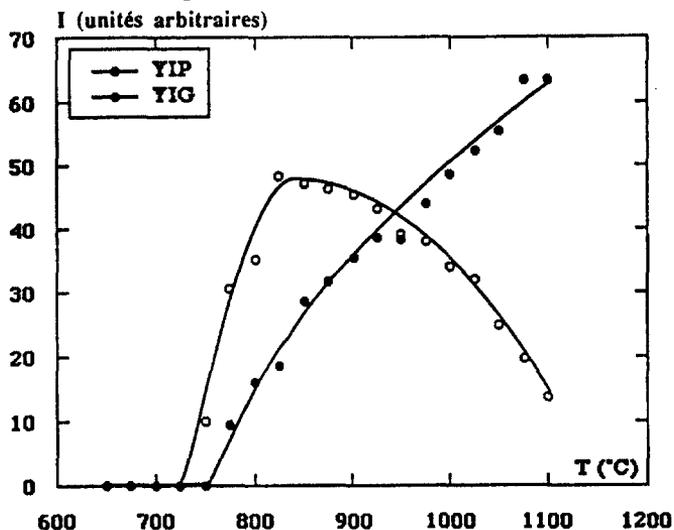
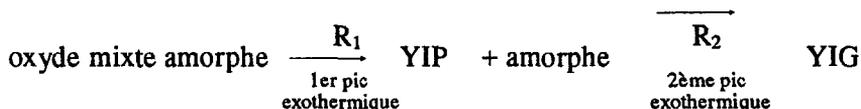


Fig. 9 Evolution des quantités de YIG et de YIP cristallisés en fonction de la température. Etude par DRXHT

De cette manière, nous avons pu montrer que deux phases apparaissent presque simultanément: le YIG et la perovskite YFeO_3 (YIP). La figure 9 représente l'évolution de l'intensité des raies de diffraction principales du YIG et du YIP en fonction de la température. L'apparition de la phase perovskite précède celle du grenat mais la quantité de YIG augmente rapidement aux dépens de la perovskite.

Le schéma réactionnel que nous pouvons proposer est donc le suivant:



Un certain nombre de paramètres de la synthèse influencent fortement ces réactions, ce que nous avons pu mettre en évidence par ATD et DRXHT.

Effet des anions

Des études similaires à celle-ci ont été menées par Bachiorrini *et al.* [7, 8] mais en effectuant la coprécipitation à partir de chlorures métalliques YCl_3 et

FeCl_3 . Dans ce cas, la cristallisation du YIG se fait en une seule étape avec présence d'un seul pic exothermique vers 740°C .

Afin de vérifier que les anions sont à l'origine de cette différence singulière, nous avons imprégné par une solution de NH_4Cl un coprécipité obtenu à partir de nitrates et lavé quatre fois avec de l'eau permutée. Les courbes d'ATD cor-

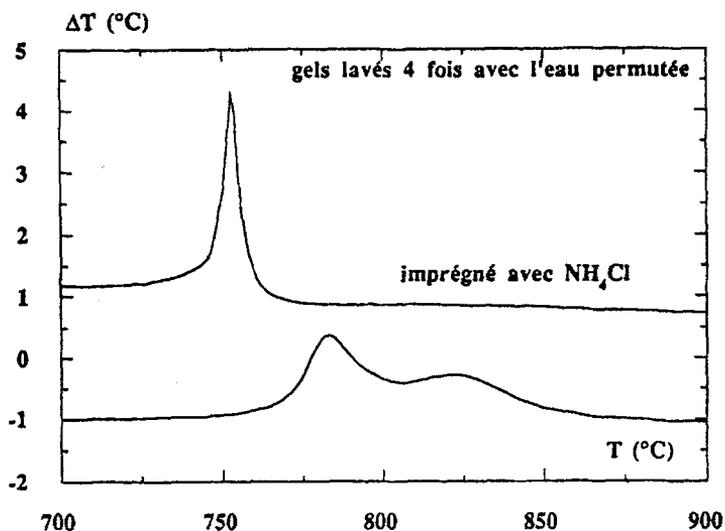


Fig. 10 Courbes d'ATD d'un coprécipité à $\text{pH } 10,5$ et lavé quatre fois à l'eau permutée et du même produit imprégné avec une solution de NH_4Cl

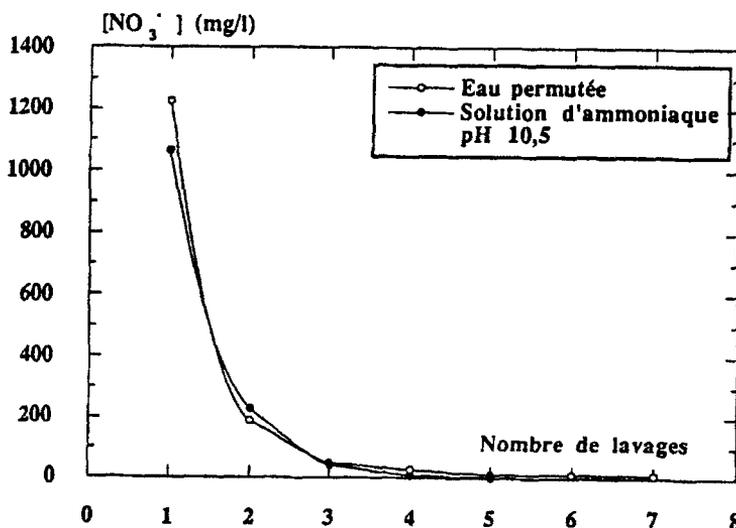


Fig. 11 Evolution de la concentration en nitrates dans la solution de lavage en fonction du nombre de lavages

respondant à un coprécipité avant et après imprégnation sont représentés sur la figure 10.

La présence de chlorure modifie fortement l'allure de la courbe. La température du premier pic est sensiblement diminuée et le deuxième pic disparaît. Les deux réactions envisagées précédemment sont affectées par la présence des ions chlorures.

Effet des lavages

Au fur et à mesure des lavages, la concentration en nitrates dans le coprécipité diminue. La figure 11 représente l'évolution de la concentration en nitrates dans la solution de lavage.

L'évolution de l'allure de la courbe d'analyse thermique différentielle est tout à fait significative (figure 12):

- Après le premier lavage, la température du premier pic augmente de quelques degrés et le second pic qui n'était qu'un épaulement du premier pic présente un maximum bien distinct.
- Au-delà du premier lavage, l'allure de la courbe n'évolue plus.
- La DRXHT permet de confirmer ces résultats.

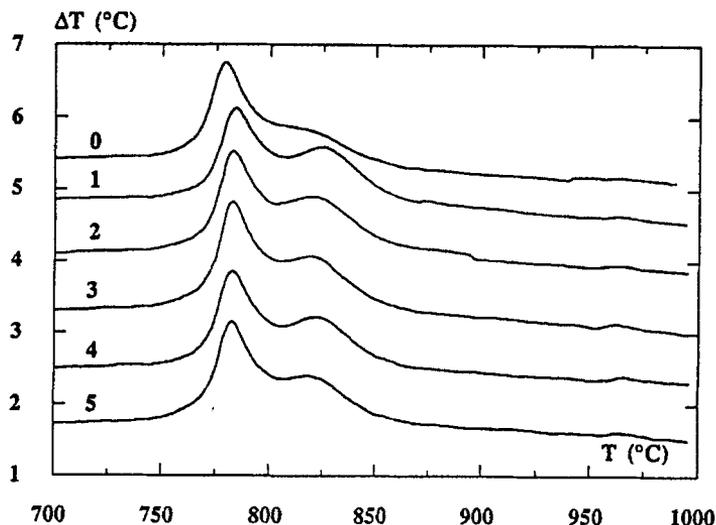


Fig. 12 Evolution de l'allure des pics exothermiques avec le nombre de lavages effectués sur le coprécipité

Ce phénomène est à relier à ce qui est décrit dans le paragraphe précédent. Les anions influencent les réactions R1 et R2 par leur nature et par leur concentration.

La formulation du grenat

Dans le YIG, les ions Y^{3+} et Fe^{3+} peuvent être substitués par un grand nombre d'autres ions trivalents ou non. Cette possibilité est largement exploitée au niveau industriel pour conférer au matériau les propriétés magnétiques requises.

Ainsi, la substitution du fer par l'aluminium est employée pour adapter le matériau à la fréquence d'utilisation sans augmenter les pertes magnétiques d'insertion.

Par coprécipitation à *pH* 10, nous avons élaboré un certain nombre de composés de structure grenat de formule $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ avec $0 \leq x \leq 1$. A l'issue de la coprécipitation, les gels obtenus sont lavés cinq fois avec de l'eau permutée puis trois fois avec de l'éthanol afin d'éviter la formation d'agrégats lors du séchage [9]. Les courbes d'analyse thermique différentielle de ces produits sont représentées sur la figure 13. Outre l'augmentation de la température du premier pic exothermique, on peut remarquer la disparition progressive du deuxième lorsque la concentration en aluminium augmente.

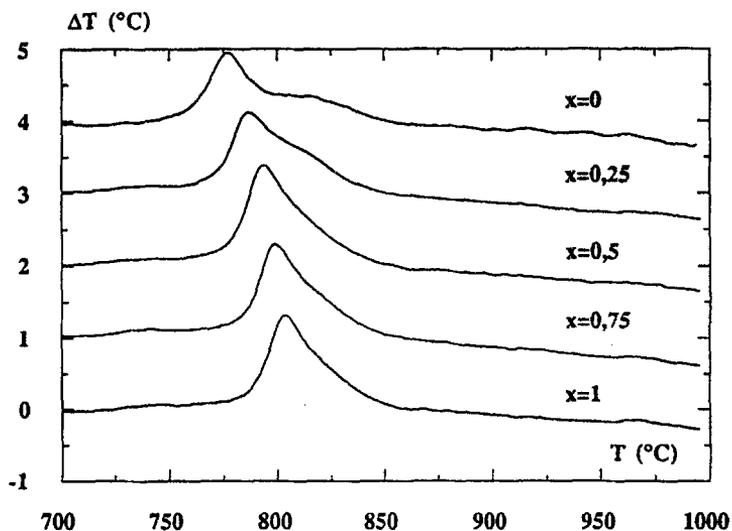


Fig. 13 Evolution de l'allure des pics exothermiques avec la quantité d'aluminium substitué $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$

Ces phénomènes sont confirmés par D.R.X.H.T., la formation de la perovskite n'étant plus observée à partir de $x=0,5$.

L'obtention de composés de formule $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ avec $0,5 \leq x \leq 1$ à basse température est donc possible grâce à la méthode d'élaboration par coprécipitation que nous avons mise au point.

Conclusion

A notre connaissance, peu de travaux ont été consacrés à l'étude des procédés d'élaboration des poudres de grenat d'yttrium par voie chimique.

Les recherches que nous avons menées montrent que la mise au point d'un procédé tel que la coprécipitation est délicate. Il apparaît en effet nécessaire de contrôler rigoureusement chaque étape du processus.

Le choix des paramètres tels que la nature des sels métalliques, le *pH* de précipitation, le nombre de lavages est déterminant.

Cependant, il apparaît que l'obtention d'un matériau homogène dès les basses températures n'est possible qu'en modifiant la formulation du grenat.

Références bibliographiques

- 1 K. R. Nair, *Ceram. Bull.*, 6, (1981) 60.
- 2 A. Bachiorrini et B. Guilhot, YIG policristallino: sintesi non convenzionali, 1er Congrès Transfrontalier sur les Céramiques Avancées, 18-19 avril 1989.
- 3 W. P. Wolf et G. P. Rodrigue, *J. Appl. Phys.*, 29 (1958).
- 4 P. Grosseau, Thèse, E.N.S.M. Saint-Etienne, 1993.
- 5 P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, Vol. 10. p. 208-220.
- 6 O. Yamaguchi, Y. Mukaida et A. Hayashida, *J. Mater. Sci. Lett.*, 9 (1990).
- 7 A. Bachiorrini, Synthesis of ferrite yttrium iron garnet (YIG), *Electroceramics II*, Brussels, september 27-29, 1988.
- 8 A. Bachiorrini et A. Delmastro, Influence of aluminium as a substitute for iron in yttrium iron garnet synthesis, 7th Cimtec, Montecatini, june 24-30, 1990.
- 9 M. S. Kaliszewski et A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73. (1990).