

بررسی آلایش وانادیوم و کلسیم بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات گارنت $Y_{3-x}Ca_xFe_{5-y}V_yO_{12}$ ($x=y=0, 0.1, 0.2$)

مرجانہ جعفری فشارکی^{۱*}، محمد حسن یوسفی^۲، سهراب منوچهری^۲، معین پیرمادیان^۲ و محمدرضا جلالی^۱

۱- دانشکده فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

۲- دانشکده نانوفیزیک، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۸/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۱۰/۱۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۱۱/۱۸

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات گارنت ایتريوم-آهن با فرمول $(Y_{3-x}Ca_xFe_{5-y}V_yO_{12}; x=y=0, 0.1, 0.2)$ به روش سل-ژل احتراقی ساخته شد. نانوذرات ساخته شده با استفاده از XRD، FESEM، AGFM و ترازوی فارادی بررسی شدند. طیف XRD برای نمونه‌ها نشان داد نانوذرها دارای ساختار بلوری مکعبی هستند و فاز مورد انتظار گارنت در دمای $1200^\circ C$ بطور کامل تشکیل شده است. متوسط اندازه دانه‌ها با استفاده از داده‌های XRD و فرمول شرر 39 nm بدست آمد. تصاویر FESEM نیز نشان می‌دهد که پس از پخت اندازه ذرات از حد نانو بزرگتر شده و حضور عناصر جانمایی شده موجب کاهش دمای پخت می‌شود. منحنی مغناطش نمونه‌ها نیز نشان داد که جانمایی وانادیوم و کلسیم به عنوان یون‌های غیرمغناطیسی به جای آهن در ساختار گارنت موجب کاهش مغناطش می‌شود. زیرا جایگاه‌های چهاروجهی $24d$ توسط وانادیوم اشغال می‌شود که موجب می‌شود J_{ad} اندرکنش غالب درون شبکه‌ای در زیر شبکه‌ها باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که دمای کوری نیز با افزایش وانادیوم و کم شدن تعداد پیوندهای $Fe^{3+}-O^{2+}-Fe^{3+}$ کاهش می‌یابد. اما جانمایی هم‌زمان وانادیم و کلسیم موجب افزایش دمای کوری می‌شود، زیرا جانمایی کلسیم باعث قوی‌تر شدن پیوندهای کاتیون آهن و اکسیژن می‌شود. به عبارتی افزایش دمای کوری می‌تواند ناشی از اعوجاجات ساختاری ثابت شبکه به دلیل جانمایی یون‌های بزرگ کلسیم به جای آهن باشد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات، گارنت ایتريوم آهن، سل-ژل احتراقی، مغناطش، دمای کوری.

۱- مقدمه

گارنت‌ها با ساختار بلوری مکعبی اتلاف کمتری دارند و در بسیاری از کاربردها ترجیح داده می‌شوند. گارنت‌ها به دو دسته طبیعی و مصنوعی تقسیم‌بندی می‌شوند. گارنت‌های مصنوعی خود شامل دو گروه عمده گارنت‌های پارامغناطیس و گارنت‌های فری مغناطیس هستند. از زمان کشف

فریت‌ها دسته‌ای از مواد مغناطیسی هستند که در ساختارهای بلوری مختلفی نظیر اسپینل‌ها، گارنت‌ها و مگنتوپلامبایت دسته‌بندی می‌شوند. در مقایسه با فریت‌های اسپینلی،

* عهده‌دار مکاتبات: مرجانہ جعفری فشارکی

نشانی: گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران

تلفن: ۰۲۲۳۳۹۹۱-۰۳۱، دورنگار: ۰۳۱-۵۲۲۳۸۷۸۴، پست الکترونیکی: m.jafari.fesharaki@pnu.ac.ir

گارنت‌های فری مغناطیس در سال ۱۹۵۶ [۱]، انگیزه‌های علمی و فنی زیادی برای مطالعه آنها بوجود آمده است. گارنت‌ها بطور شیمیایی بسیار پایدار، دارای دمای کوری بالا (حدود ۵۰۰ تا ۵۵۰ K)، مقاومت الکتریکی بالا و اتلاف دی‌الکتریک پایین در گستره وسیعی از بسامدها هستند. با وجود کاربرد بسیار زیاد مواد مغناطیسی در محیط‌های ضبط مغناطیسی، آهنرباهای دائمی، وسایل کهموجی و غیره [۲،۳] به منظور بهبود کاربردها، شناخت کامل ویژگی‌های گارنت‌های فری مغناطیس از اهمیت بالایی برخوردار است. در سال‌های اخیر نانوذرات مغناطیسی گارنت ایتريم-آهن و ایتريم-آهن آلایش شده با عناصر مختلف [۱۳-۴] به دلیل داشتن ویژگی‌های مغناطیسی، اپتیکی، الکترونیکی و کاربرد آن‌ها در میدان‌های مغناطیسی، صنعت لیزر، وسایل میکروموج، حافظه‌های مغناطونوری با کارایی بسیار بالا و ویژگی‌هایی چون مگنتو-اپتیک [۱۴]، مگنتو-کالریک [۱۵] و مگنتو-دی‌الکتریک [۱۶] بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. کاربرد گارنت‌ها در حوزه‌های دیگری همچون فیلترهای نوری کوک‌پذیر، سیرکولاتورها و ژنراتورهایی که در ناحیه میکروموج کار می‌کنند و نیز حافظه‌های رقمی از نوع حافظه‌های حبایی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۷،۱۸]. استفاده از گارنت‌ها تنها به موارد مذکور محدود نمی‌شود، یکی از مهمترین کاربردها گارنت‌ها که اخیراً هم بسیار مورد توجه قرار گرفته است استفاده از گارنت $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ در ردیابی نوترون‌های سریع در آشکارسازها می‌باشد [۱۹]. گارنت ایتريم-آهن که به اختصار YIG نشان داده می‌شود، فری مغناطیسی با فرمول شیمیایی $Y_3Fe_5O_{12}$ دارای تقارن مکعبی مرکز حجمی (bcc) است که به گروه فضایی $Ia\bar{3}d(O_h^{10})$ وابسته است. هر یاخته واحد آن شامل ۸ واحد فرمولی به صورت $R_3Q_2P_3O_{12}$ است و در هر یاخته ۱۶۰ یون وجود دارد که ۹۶ عدد آن اکسیژن است [۲۰]. در این ساختار کاتیون‌ها جایگاه‌های بین‌نشینی را پر می‌کنند و سه جایگاه برای کاتیون‌های P^{3+} ، Q^{3+} و R^{3+} وجود دارد. این جایگاه‌ها عبارت‌اند از ۲۴ جایگاه دوازده وجهی {c} که هر

کاتیون این جایگاه با ۸ اکسیژن دوره شده است. جایگاه دوازده وجهی حجم بزرگی دارد و با کاتیون‌های R^{3+} که شعاع بزرگی دارند، پر می‌شود، همچنین ۱۶ جایگاه هشت‌وجهی {a} وجود دارد که هر کدام با ۶ اکسیژن دوره شده‌اند، این جایگاه اندازه متوسطی دارد و با یون‌های Q^{3+} که اندازه متوسطی دارند، پر می‌شود. ۲۴ جایگاه چهاروجهی {d} نیز وجود دارد که با ۴ اکسیژن دوره شده است، این جایگاه با یون‌های متوسط یا کوچک P^{3+} پر می‌شود. جایگاه‌های دوازده وجهی {c} توسط یون‌های ایتريم و جایگاه‌های چهاروجهی {d} و هشت‌وجهی {a} توسط یون‌های آهن اشغال می‌شوند که در شکل ۱-الف نشان داده شده است [۲۱]. در هر یک از این چندوجهی‌ها، فاصله‌های $O^{2-}-Fe^{3+}$ ثابت و در هشت‌وجهی برابر $2/0 \text{ \AA}$ و در چهاروجهی برابر $1/8 \text{ \AA}$ است. حروف a، d و c به همراه علائم براکت []، پرانتز () و آکولاد {} در بلورشناسی برای مشخص کردن و تمایز قرار دادن جایگاه‌ها بطور اختصار به کار برده می‌شوند. همان‌گونه که در شکل ۱-ب دیده می‌شود هر یون اکسیژن در گوشه‌ای است که بین چهار چندوجهی، یعنی یک هشت‌وجهی، یک چهاروجهی و دو دوازده وجهی مشترک است که برای سادگی یکی از دوازده وجهی‌ها حذف شده است [۲۲]. با توجه به اینکه ویژگی‌های خواص مغناطیسی گارنت YIG ناشی از جفت‌شدگی پادفرمغناطیسی یون‌های آهن در جایگاه‌های هشت‌وجهی {a} با یون‌های آهن در جایگاه‌های چهاروجهی {d} است ($J_{ad} < 0$). البته اندرکنش‌های درون شبکه‌ای دیگری نظیر J_{aa} (اندرکنش اتم‌ها در جایگاه‌های {a} با یکدیگر) و J_{dd} (اندرکنش اتم‌ها در جایگاه‌های {d} با یکدیگر) نیز وجود دارند که از اهمیت کمتری برخوردار هستند. لذا می‌توان با جایگزین کردن کاتیون‌هایی با شعاع یونی متفاوت و یا ویژگی‌های مغناطیسی متفاوت به قابلیت‌های جدیدی از این ماده دست یافت، به گونه‌ای که جانشانی با عناصر مختلف و روش تولید می‌تواند ویژگی گارنت‌ها را تغییر دهد. جانشانی یون‌های آهن با فلزات خاکی کمیاب جایگاه ویژه‌ای در

زیمه تحقیقات مغناطیسی برای خود باز کرده است، زیرا فلزات خاکی کمیاب توزیع کاتیونی منحصربفردی دارند و هیچ گونه وارون شدگی جایگاهی در آنها وجود ندارد [۲۳، ۲۴]. همچنین روش‌های مختلفی برای تهیه گارنت‌ها گزارش شده است که از آن جمله می‌توان به روش‌هایی چون: هم‌رسوبی [۲۵]، سل-ژل [۵]، میکروامولسیون [۴] و آسیاکاری گلوله‌ای [۱۰] اشاره کرد.

(الف)

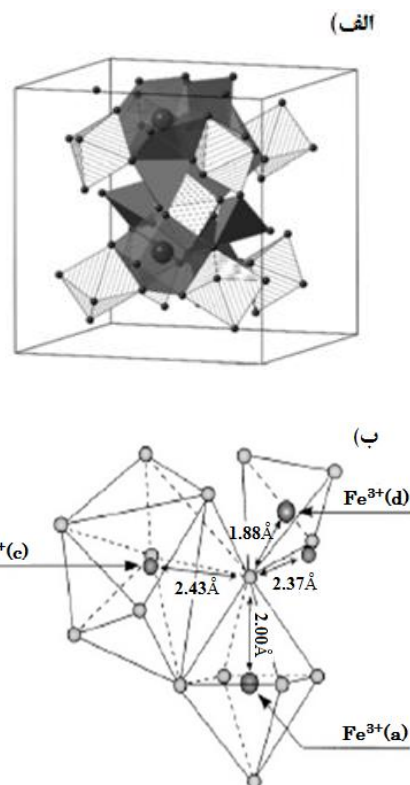
زیمه تحقیقات مغناطیسی برای خود باز کرده است، زیرا فلزات خاکی کمیاب توزیع کاتیونی منحصربفردی دارند و هیچ گونه وارون شدگی جایگاهی در آنها وجود ندارد [۲۳، ۲۴]. همچنین روش‌های مختلفی برای تهیه گارنت‌ها گزارش شده است که از آن جمله می‌توان به روش‌هایی چون: هم‌رسوبی [۲۵]، سل-ژل [۵]، میکروامولسیون [۴] و آسیاکاری گلوله‌ای [۱۰] اشاره کرد.

(ب)

شکل ۱: الف) ساختار مکعبی گارنت YIG، چندوجهی‌ها با خطوط نقطه چین جایگاه چهاروجهی، چندوجهی‌ها با خطوط تیره جایگاه هشت‌وجهی و چندوجهی‌های خاکستری رنگ جایگاه دوازده وجهی هستند [۲۱]، ب) جای کاتیون‌ها در جایگاه‌های a، c و d توسط نزدیک‌ترین همسایه آن‌ها یعنی یون‌های اکسیژن معین می‌شود و در راس چندوجهی‌ها قرار می‌گیرند [۲۰].

تهیه گارنت YIG و جانشانی آن با عناصر مختلف موضوعی است که از زمان‌های گذشته تاکنون بسیار مورد توجه دانشمندان بوده است. کیم و همکارانش در سال ۲۰۰۳ [۲۶] گارنت YIG جانشانی شده با Al با مقادیر (۱، ۰/۷۵، ۰/۵،

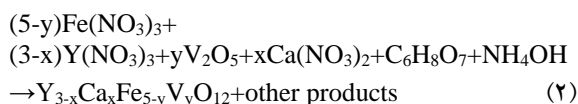
۰/۲۵، ۰) را به روش سل-ژل تهیه کردند. آنها تاثیر جانشانی Fe توسط Al را روی خواص ساختاری و مغناطیسی گارنت YIG بررسی کردند و متوجه شدند Al در جایگاه چهاروجهی قرار گرفته و ثابت شبکه بطور خطی با افزایش Al کاهش می‌یابد. همچنین مغناطش اشباع با افزایش Al در دمای اتاق و دمای ۷۷ K کاهش چشمگیری دارد. مطالعات مختلفی برای جانشانی Y توسط عناصر دیگر نظیر [۶] Gd، [۷] Sm، [۸] Tb، [۹] Ce و [۱۰] Bi نیز صورت گرفته است که البته همه آنها دلالت بر کاهش مغناطش اشباع همراه با کاهش مقدار Y دارند و البته در همه این مقالات تاکید شده که مغناطش اشباع به روش تهیه گارنت بستگی دارد. بطور کلی جانشانی جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی با عناصر مختلف می‌تواند مشخصه‌های مغناطیسی نظیر وادارندگی، مغناطش اشباع و دمای کوری؛ همچنین مشخصه‌های ساختاری نظیر ثابت شبکه و چگالی را به شدت تغییر دهد. موسی و همکارانش در سال ۲۰۱۷ [۵] تاثیر جانشانی Fe توسط Al را روی خواص ساختاری و مغناطیسی گارنت YIG بررسی کردند. آنها نشان دادند جانشانی جایگاه چهاروجهی با Al/Ga در گارنت YIG موجب کاهش مغناطش و جانشانی جایگاه هشت‌وجهی با Sc در گارنت YIG موجب افزایش مغناطش می‌شود. مروری بر تحقیقات صورت گرفته روی گارنت YIG جانشانی شده با V و Ca نشان می‌دهد در سال ۲۰۰۳ تی سی و همکاران [۲۷] گارنت YIG با جانشانی V، Ca، Bi را به روش حالت جامد تهیه کردند و اثر این جانشانی‌ها را روی دمای پخت بررسی کردند. نتایج تحقیقات آنها نشان داد با جانشانی عناصر ذکر شده دمای پخت و مغناطش اشباع کاهش می‌یابد و مغناطش باقیمانده و وادارندگی افزایش می‌یابند. در سال ۲۰۰۴ ابوالعطا و همکاران [۲۸] به بررسی مکانیسم رسانش الکتریکی برای گارنت $Y_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x}V_xO_{12}$ با مقادیر (۱، ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲) $(x=0)$ تهیه شده به روش حالت جامد پرداختند. آن‌ها تأثیر Ca^{2+} و V^{5+} را در رسانش الکتریکی DC، توان



شکل ۱: الف) ساختار مکعبی گارنت YIG، چندوجهی‌ها با خطوط نقطه چین جایگاه چهاروجهی، چندوجهی‌ها با خطوط تیره جایگاه هشت‌وجهی و چندوجهی‌های خاکستری رنگ جایگاه دوازده وجهی هستند [۲۱]، ب) جای کاتیون‌ها در جایگاه‌های a، c و d توسط نزدیک‌ترین همسایه آن‌ها یعنی یون‌های اکسیژن معین می‌شود و در راس چندوجهی‌ها قرار می‌گیرند [۲۰].

تهیه گارنت YIG و جانشانی آن با عناصر مختلف موضوعی است که از زمان‌های گذشته تاکنون بسیار مورد توجه دانشمندان بوده است. کیم و همکارانش در سال ۲۰۰۳ [۲۶] گارنت YIG جانشانی شده با Al با مقادیر (۱، ۰/۷۵، ۰/۵،

دستی آسیاب شده تا کاملاً نرم شود. سپس ماده درون کوره الکتريکی با قابلیت برنامه‌ريزی گذاشته شد تا کلسینه شود. به طوری که ابتدا به مدت ۲ ساعت در دمای 800°C ، سپس به مدت ۲ ساعت در دمای 1000°C و در نهایت ۲ ساعت در دمای 1200°C می‌ماند. در انتها کوره خاموش می‌شود و دما با شیب ملایم کاهش می‌یابد. نمونه‌های گارنت ایتريم-آهن جانشانی شده با وانادیوم و کلسیم به ازای $(Y_{3-x}Ca_xFe_{5-y}V_yO_{12}; x=y=0, 0.1, 0.2)$ ، نیز به همین روش و بر اساس رابطه استوکیومتری زیر:



با مقادیر مناسبی از نیترات آهن، نیترات ایتريم، نیترات کلسیم و اکسید وانادیوم در حضور اسید سیتريک تهیه شد. برای شناسایی ساختار بلوری، اطلاع از فاز تشکیل شده و مشاهده میزان تراکم نانوذرات، آزمایشات پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) روی نمونه‌ها انجام شد. همچنین برای بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها، اندازه‌گیری مغناطیس‌سنج شیب نیروی متناوب (AGFM) و دمای کوری انجام شد.

۳- نتایج و بحث

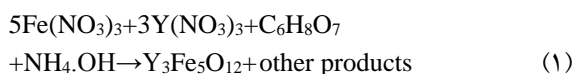
۳-۱- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

شکل ۲ الگوی XRD گارنت ایتريم-آهن تهیه شده به روش سل-ژل احتراقی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، گارنت ایتريم آهن تهیه شده کاملاً تک‌فاز می‌باشد و همه پیک‌های موجود در شکل که اندیس‌گذاری شده‌اند دلالت بر تشکیل ساختار مکعبی تک‌فاز دارند. آنالیز فازی با تطابق دادن با کارت استاندارد PDF شماره ۰۹۵۳-۰۷۰-۰۱ بدست آمده است.

ترموالکتريکی، غلظت حاملان بار و تحرک‌پذیری حاملان بار در دماهای مختلف بررسی کردند. آنها دریافتند رسانش الکتريکی DC بطور خطی با افزایش دما افزایش می‌یابد که دلالت بر ماهیت نیم‌رسانایی نمونه‌ها دارد. همچنین توان ترموالکتريکی برای $0 < x < 0.6$ مثبت است که نشان می‌دهد حاملان بار حفره‌ها هستند و برای $x > 0.8$ منفی است که نشان می‌دهد الکترون‌ها حاملان بار هستند. هدف از این پژوهش جانشانی همزمان کاتیون‌های غیرمغناطیسی V و Ca در شبکه بلورین گارنت YIG برای مقادیر (0/2، 0/1، 0) $(x=y=0)$ می‌باشد. برای این کار از روش سل-ژل احتراقی که روشی کارآمد و ارزان است و منجر به تولید محصولات تک‌فاز و همگن در دمای پایین می‌شود، استفاده شد. لذا تاکنون چنین ترکیب دوتایی با گستردگی استوکیومتری دوگانه و با روش سل-ژل احتراقی انجام نگرفته است. در نهایت خواص مغناطیسی نظیر مغناطش اشباع و دمای کوری برای مقادیر مختلف جانشانی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش، از روش سل-ژل احتراقی برای ساخت پیش ماده و سپس پخت برای تهیه نمونه‌ها در اندازه نانومتری و تشکیل فازهای مورد نظر استفاده شد. ابتدا برای تهیه گارنت ایتريم-آهن طبق رابطه استوکیومتری زیر:



مقادیر مناسبی از نیترات آهن و نیترات ایتريم را توزین و پس از انحلال در آب مقطر در حضور حجم مناسبی از اسید سیتريک با نسبت اسید سیتريک به مواد فلزی برابر با ۱/۵ با هم مخلوط کرده و روی همزن مغناطیسی در دمای 85°C و pH=۲ قرار می‌دهیم. برای تنظیم pH از آمونیوم استفاده شد. محلول به مدت یک ساعت در این دما هم زده شد و سپس عمل احتراق صورت گرفت. پودر بدست آمده درون هاون

محاسبه شد. ثابت شبکه a نیز با استفاده از معادله [۳۰]۴:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (۴)$$

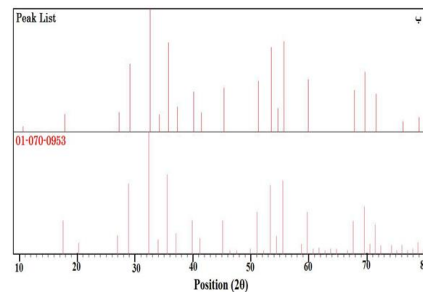
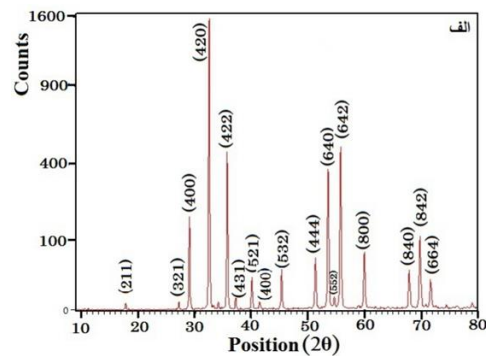
که در آن h, k و l اندیس‌های میلر صفحات پراش و d فاصله صفحات هستند، محاسبه شد. چگالی تئوری (چگالی اشعه X) برای نمونه‌ها نیز با استفاده از معادله [۳۱]۵:

$$D_X = \frac{8M}{Na^3} \quad (۵)$$

که در آن M جرم مولکولی نمونه‌ها، N عدد آووگادرو و a ثابت شبکه است که از داده‌های آنالیز XRD قابل محاسبه است. چگالی تجربی (D_b) نیز با استفاده از روش ارشمیدس قابل اندازه‌گیری است. به این منظور قرص‌هایی با ضخامت ثابت ۱ cm و قطرهای بین ۱ تا ۱/۵ mm ساخته شد. نسبت چگالی تجربی به چگالی تئوری به عنوان چگالی نسبی (چگالی ظاهری) تعریف می‌شود که نتایج آن در جدول ۱ نشان داده شده است. تخلخل نمونه‌ها به کمک از رابطه [۳۱]۶:

$$P = 1 - \frac{D_b}{D_X} \quad (۶)$$

قابل اندازه‌گیری است. همان‌طور که از داده‌های جدول ۱ مشاهده می‌شود، ثابت شبکه محاسبه شده برای گارنت ایتریم-آهن $12/385 \text{ \AA}$ است. این مقدار با مقدار گزارش شده توسط کیم ($12/385 \text{ \AA}$) [۳۲] همخوانی نزدیک دارد. با جایگذاری عناصر جانشانی شده در گارنت ثابت شبکه افزایش می‌یابد، زیرا یون‌های وانادیوم با شعاع یونی $0/59 \text{ \AA}$ بجای یون‌های ایتریم با شعاع یونی $0/93 \text{ \AA}$ و یون‌های کلسیم با شعاع یونی $0/99 \text{ \AA}$ به جای یون‌های آهن با شعاع یونی $0/64 \text{ \AA}$ جانشانی می‌شوند.



شکل ۲: الف) الگوی XRD نمونه $Y_3Fe_5O_{12}$ و ب) خطوط پراش ترکیب $Y_3Fe_5O_{12}$ و کارت PDF شماره ۰۱-۰۷۰-۰۹۵۳.

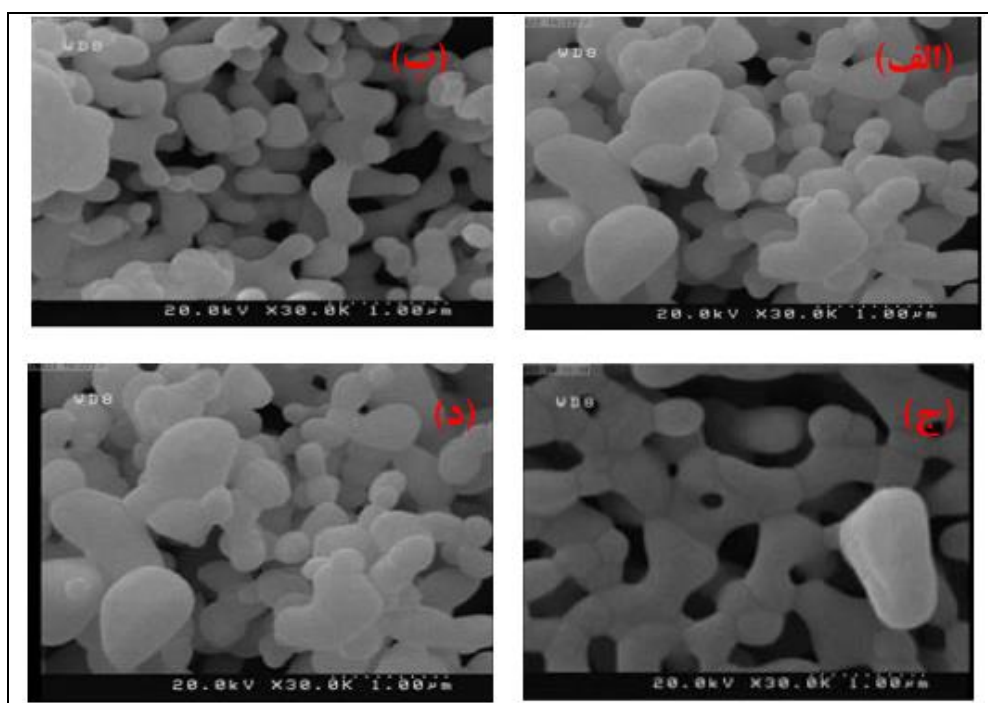
همچنین پیک‌های بلند و باریک با پهنای کم دلالت بر این دارد که نمونه‌ها از گستره‌ای از ذرات تشکیل شده‌اند که ذرات با چگالی بیشتر دارای نسبت سطح به حجم کمتر هستند [۲۹]. الگوی مقایسه‌ای XRD (شکل ۳) برای گارنت ایتریم-آهن جانشین شده با مقادیر مختلف وانادیوم و کلسیم دلالت بر تطابق الگوهای XRD دارد و همه نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی فاز گارنت ایتریم-آهن هستند. با استفاده از رابطه شرر [۳۰]:

$$D = k/\beta \cos\theta \quad (۳)$$

که در آن λ طول موج پرتو ایکس برابر با $1/5406 \text{ \AA}$ ، β پهنای قله‌ها در نصف بیشینه شدت قله، k ثابت شرر تقریباً برابر $0/9$ ، θ زاویه براگ مربوط به پراش اشعه می‌باشد و نیز داده‌های حاصل از پیک‌های پراش، متوسط اندازه بلورک‌ها

جدول ۱: مشخصه‌های ساختاری محاسبه شده برای نمونه‌ها.

نمونه	متوسط اندازه بلورک‌ها (nm)	ثابت شبکه (Å)	حجم سلول واحد (Å ³)	چگالی تنوری (g/cm ³)	چگالی تجربی (g/cm ³)	چگالی نسبی (%)	تخلخل
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	۳۹	۱۲/۳۸۵	۱۸۹۹/۷۱	۵/۱۵	۴/۹	۹۵	۰/۰۵
Y _{2.9} Ca _{0.1} Fe _{4.9} V _{0.1} O ₁₂	۴۶	۱۲/۳۹۷	۱۹۰۵/۲۴	۵/۱۰	۴/۸۲	۹۴	۰/۰۶
Y _{2.8} Ca _{0.2} Fe _{4.8} V _{0.2} O ₁₂	۵۰	۱۲/۴۰۳	۱۹۰۸/۰۰	۵/۰۶	۴/۷۵	۹۳	۰/۰۷



شکل ۴: تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های الف) Y₃Fe₅O₁₂، ب) Y₃Fe_{4.8}V_{0.2}O₁₂، ج) Y_{2.8}Ca_{0.2}Fe₅O₁₂ و د) Y_{2.8}Fe_{4.8}V_{0.2}Ca_{0.2}O₁₂.

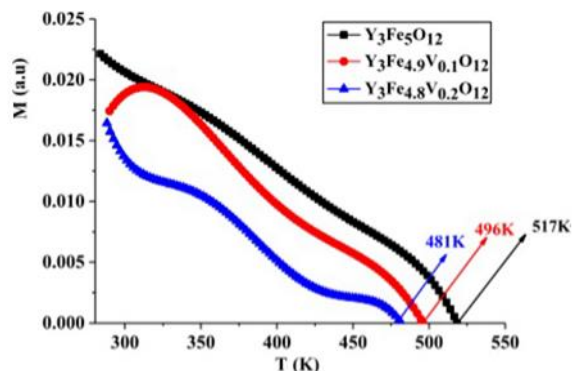
این جانشانی سبب افزایش ثابت شبکه و به دنبال آن افزایش حجم سلول واحد می‌شوند [۳۰]. همان‌طور که از داده‌های جدول مشهود است با افزایش ثابت شبکه، چگالی نمونه‌ها (چگالی تئوری و تجربی) کاهش می‌یابد که موجب افزایش تخلخل در نمونه‌ها همراه با افزایش حجم می‌باشد.

شکل ۴، تصاویر FESEM نمونه‌های ساخته شده را نشان می‌دهد. تصاویر FESEM مشاهده شده دلالت بر این دارد که حضور عناصر جانشانی شده دمای ساخت نمونه را کاهش می‌دهد، به همین دلیل رشد نانوذرات را مشاهده می‌کنیم و برای نمونه‌هایی با جانشانی کلسیم نسبت به وانادیم رشد نانوذرات بیشتر است. همچنین تصاویر دلالت بر ماهیت متخلخل نمونه‌ها حتی با وجود کلسینه شدن در دمای 1200°C را دارد.

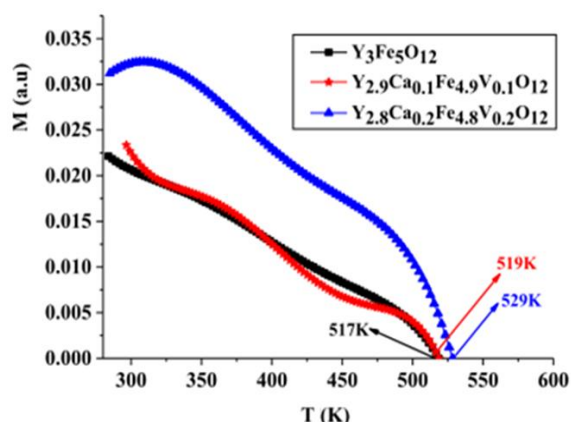
۳-۲- مطالعه ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها

برای این به منظور مطالعه ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات ساخته شده، مغناطش نمونه‌ها در دمای اتاق با استفاده از AGFM اندازه‌گیری شد. شکل‌های ۵ و ۶ منحنی‌های مغناطش نمونه‌های تهیه شده برای مقادیر مختلف وانادیوم را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار جانشانی وانادیوم به جای آهن، مغناطش اشباع، مغناطش باقی مانده و وادارندگی کاهش می‌یابد. زیرا وانادیوم یک یون غیرمغناطیسی است که جایگزین آهن مغناطیسی می‌شود و بنابراین مغناطش کاهش می‌یابد. شکل ۶ منحنی مغناطش را برای مقادیر مختلف جانشینی همزمان وانادیوم و کلسیم نشان می‌دهد. از آنجایی که گارنت‌ها تنها شامل یون‌های سه ظرفیتی هستند، حتی در بسامدهای بالا هم هیچ‌گونه پخش الکترونی رو به بالایی ندارند، که موجب مقاومت مغناطیسی بالا و کاهش مغناطش در آن‌ها شود. در میان مواد مغناطیسی با بسامد بسیار بالا، گارنت ایتیریم-آهن تک بلور دارای باریک‌ترین پهنای بسامدی $\Delta H = 0.1\text{G}$ (تقریبی) در 10GHz است [۳۳]. لذا مغناطش اشباع، حساسیت دمایی و

ناهمسانگردی مغناطیسی آن می‌تواند با تغییر ترکیب (با جانشینی توسط کاتیون‌ها) دستخوش تغییر شود. در گارنت $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{12}$ ، یون Y^{3+} (با پیکربندی الکترونی $4d^0$) هیچ گشتاور مغناطیسی خالصی ندارد و یون Ca^{2+} (با پیکربندی الکترونی $4s^0$) می‌تواند جایگزین یون Y^{3+} شود. از طرفی جایگزینی یون Fe^{3+} با یون دیامغناطیس V^{5+} (با پیکربندی الکترونی $3d^0$) می‌تواند ویژگی‌های مغناطیسی نظیر دمای کوری و ویژگی‌های اپتیکی نظیر چرخش فارادی را بهبود بخشد. $4d^0$ ، $4s^0$ و $3d^0$ اشاره به آخرین چینش الکترون‌ها در اوربیتال‌های اتمی بر اساس قواعد هوند دارند (s ، p ، d و f اوربیتال‌های اتمی هستند). کاهش مغناطش اولیه در این فریت‌ها حاکی از جایگزینی یون غیرمغناطیسی V^{5+} به جای Fe^{3+} در جایگاه چهاروجهی است. همان‌طوری که مطالعات قبلی مربوط به گارنت گادالینیم [۳۴] نیز چنین مطلبی را نشان داده است. زیرا حضور V^{5+} به جای Fe^{3+} موجب کاهش ثابت ناهمسانگردی (K_1) می‌شود که به نوبه خود پهنای خط رزونانس فرومغناطیسی را کمینه می‌کند و گارنت را یک ماده مناسب برای ساخت وسایل میکروموج می‌سازد. لذا کاهش مغناطش همان‌طور که در داده‌های جدول مشهود است و در شکل‌های مربوط به نمودار پسماند هم نشان داده شده است، بازتاب این مطلب است که جایگاه‌های چهاروجهی $24d$ توسط وانادیوم اشغال می‌شود که موجب می‌شود J_{ad} اندرکنش غالب درون شبکه‌ای در زیر شبکه‌ها باشد [۲۹]. بر مبنای نظریه نیل [۳۵] گشتاورهای مغناطیسی یون‌های آهن در زیر شبکه‌های a و d نسبت به یکدیگر دارای نظم پادفرومغناطیس هستند و مغناطش کل در ساختار YIG برابر است با: $M = |M_d - M_a| - M_c$ که M_c مغناطش جایگاه دوازده وجهی $\{c\}$ و M_a و M_d به ترتیب مغناطش جایگاه‌های هشت وجهی $\{a\}$ و چهاروجهی $\{d\}$ است. مغناطش جایگاه دوازده وجهی M_c به دلیل حضور یون‌های دیامغناطیس Y^{3+} در این جایگاه صفر است و لذا جایگاه دوازده وجهی هیچ سهمی در مغناطش کل ندارد. جایگاه‌های



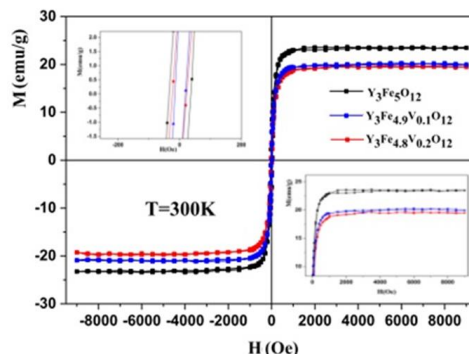
شکل ۷: منحنی دمای کوری گارنت ایتريوم-آهن با جانشانی مقادير مختلف واناديوم ($Y_3Fe_{5-y}V_yO_{12}$; $y=0, 0.1, 0.2$).



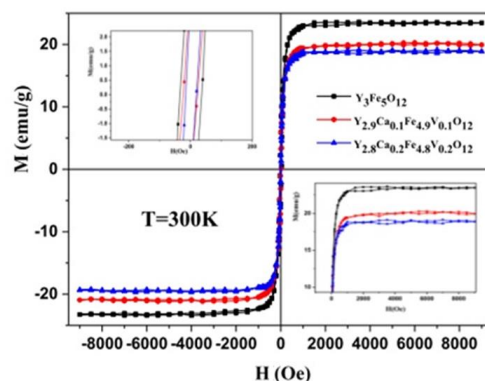
شکل ۸: منحنی دمای کوری گارنت ایتريوم-آهن با جانشانی واناديوم و کلسيم ($Y_{3-x}Ca_xFe_{5-y}V_yO_{12}$; $y; x=0, 0.1, 0.2$).

دمای کوری گارنت ایتريوم-آهن متناسب با تعداد پیوندهای $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ موجود در یون مغناطیسی بر هر واحد فرمولی است. پس با جانشانی وانادیم به جای آهن باید تعداد این پیوندها کمتر شده و انتظار می‌رود که دمای کوری کاهش پیدا کند که همان‌طوری که از داده‌های جدول ۲ هم مشهود است این نتیجه حاصل شده است. در حقیقت کاهش دمای کوری بازتابی از جایگزینی جایگاه‌های چهاروجهی $24d$ توسط وانادیوم است. زیرا J_{ad} اندرکنش تبدالی غالب در ترکیب است. در حقیقت با کاهش اندازه ذرات در مقیاس نانو، به دلیل شکسته شدن پیوندهای روی سطح، نظم موجود در همسایگی هر یک از کاتیون‌ها دچار اختلال شده و با توجه به اینکه گشتاورهای اسپینی جایگاه‌های a و d در لایه سطحی کاملاً پادموازی نیستند، لذا گشتاورهای سطحی نسبت

هشت‌وجهی و چهاروجهی هم اساساً توسط یون‌های مغناطیسی Fe^{3+} اشغال شده‌اند که به صورت پادفرمغناطیس نسبت به هم سمت‌گیری می‌کنند، بنابراین مغناطش کل در YIG عبارت است از: $M = 3M_{Fe^{3+}} - 2M_{Fe^{3+}} = 5\mu_B(M_{c=0})$ ، جانشانی یون‌های غیرمغناطیسی Ca^{2+} و V^{5+} به جای Y^{3+} و Fe^{3+} موجب آشفتگی در زیر شبکه‌های a و d شده و لذا کاهش مغناطش کل پدیده‌ای قابل انتظار است [۳۰]. از طرفی اگر همه اتم‌های وانادیوم در جایگاه‌های $24d$ بنشینند در این صورت باید توقع مغناطش صفر را داشته باشیم در حالیکه وجود مغناطش باقی مانده در نمونه $Y_{2.8}Fe_{4.8}V_{0.2}Ca_{0.2}O_{12}$ دلالت بر این نکته دارد که قطعا کسری از اتم‌های وانادیوم به جایگاه‌های هشت‌وجهی [a] می‌روند. اندازه‌گیری دمای کوری برای تعدادی از نمونه‌های ساخته شده انجام شد و نمودارهای آن در شکل‌های ۷ و ۸ مشاهده می‌شود.



شکل ۵: منحنی مغناطش گارنت ایتريوم-آهن با جانشانی مقادير مختلف واناديوم ($Y_3Fe_{5-y}V_yO_{12}$; $y=0, 0.1, 0.2$).



شکل ۶: منحنی مغناطش گارنت ایتريوم-آهن با جانشانی واناديوم و کلسيم ($Y_{3-x}Ca_xFe_{5-y}V_yO_{12}$; $y; x=0, 0.1, 0.2$).

جدول ۲: مشخصه های مغناطیسی محاسبه شده برای نمونه ها.

نمونه	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (Oe)	Tc (K)	نمونه	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (Oe)	Tc (K)
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	۲۳	۶	۳۵	۵۱۷	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	۲۳	۶	۳۵	۵۱۷
Y ₃ Fe _{4.9} V _{0.1} O ₁₂	۲۰	۳/۵	۲۱	۴۹۶	Y _{2.9} Ca _{0.1} Fe _{4.9} V _{0.1} O ₁₂	۲۰	۳	۲۰	۵۱۹
Y ₃ Fe _{4.8} V _{0.2} O ₁₂	۲۰	۳	۲۰	۴۸۱	Y _{2.8} Ca _{0.2} Fe _{4.8} V _{0.2} O ₁₂	۱۹	۲	۱۰/۵	۵۲۹

۲۴d توسط وانادیوم است. زیرا Jad اندرکنش تبادلی غالب در ترکیب است. با جانشانی هم زمان وانادیم و کلسیم مشاهده می شود دمای کوری افزایش می یابد زیرا جانشانی کلسیم باعث قوی تر شدن پیوندهای کاتیون آهن و اکسیژن می شود. به عبارتی افزایش دمای کوری می تواند ناشی از اعوجاجات ساختاری ثابت شبکه به دلیل جانشانی یون های بزرگ کلسیم به جای آهن باشد.

مراجع

- [1] S.C. Abrahams, S. Geller, *Acta Crystals*, **11**, 1958, 437.
- [2] S.H. Vajargah, H.R.M. Hosseini, Z.A. Nemati, *Journal of Alloys and Compounds*, **430**, 2007, 339.
- [3] S.H. Vajargah, H.R.M. Hosseini, Z.A. Nemati, *Materials Science and Engineering: B*, **129**, 2006, 211.
- [4] M.N. Akhtar, A.B. Sulong, M.A. Khan, M. Ahmad, G. Murtaza, M.R. Raza, M. Saleem, M. Kashif, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **401**, 2016, 425.
- [5] M.A. Musa, R.S. Azisa, N.H. Osman, J. Hassan, T. Zangina, *Results in physics*, **7**, 2017, 1135.
- [6] S. Chakrabarty, A. Sinha, A. Dutta, M. Pal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **468**, 2018, 215.
- [7] A. Akashan, B. Deka, S. Ravi, D. Pamu, *Ceramics International*, **43**, 2017, 10468.
- [8] S.D.S. Marins, T. Ogasawara, A.S. Ogasawara, *Journal of Alloys and Compounds*, **436**, 2007, 415.
- [9] E.B. Lopez, C.A.C. Escobedo, F. Sanchez, D. Jesus, A.B. Pingarron, A.M.B. Miro, *Journal of Alloys and Compounds*, **730**, 2018, 127.
- [10] A. Rajan, S.L. Das, K.S. Sibi, G. Subodh, *Journal of Electronic Materials*, **48**, 2019, 1133.
- [11] D. Mori, K. Sugimoto, Y. Matsuda, K. Ohmori, T. Katsumata, S. Taminato, Y. Takeda, O. Yamamoto, *Journal of the Electrochemical Society*, **166**, 2019, A5168.
- [12] J. Duan, W. Wu, A. Nolan, T. Wang, J. Wen, C. Hu, Y. Mo, W. Luo, *Advanced Materials*, **31**, 2019, 1807243.
- [13] M.A. Janifer, S. Anand, V.M. Vinosel, S. Pauline, *Materials Today: Proceedings*, **8**, 2019, 337.
- [14] P. Man, F. Ma, T. Xie, J. Ding, A. Wu, L. Su, H. Li, G. Ren, *Optical Materials*, **66**, 2017, 207.
- [15] E.P. Nobrega, S.S. Costa, T.S.T. Alvarenga, B.P. Alho, A. Caldas, P.O. Ribeiro, V.S.R. Sousa, N.A. Oliveira, P.J. Ranke, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **422**, 2017, 157.

به گشتاورهای حجمی از نظم کمتری برخوردارند یعنی در لایه سطحی بعضی از اسپین ها کج می شوند و که این کج شدگی اسپینی موجب کاهش اندرکنش تبادلی Jad می شود. نهایتاً گشتاورهای اسپینی زوایای دلخواهی اختیار می کنند که موجب ایجاد یک لایه سطحی غیرمغناطیسی (لایه مرده) خواهد شد. بنابراین این کاهش می تواند به افزایش لایه سطحی غیرمغناطیسی ناشی از افزایش نسبت سطح به حجم نسبت داده شود که نهایتاً موجب کاهش دمای کوری می شود [۳۶]. همچنین با جانشانی هم زمان وانادیم و کلسیم مشاهده می شود دمای کوری افزایش می یابد زیرا جانشانی کلسیم باعث قوی تر شدن پیوندهای کاتیون آهن و اکسیژن می شود. به عبارتی افزایش دمای کوری می تواند ناشی از اعوجاجات ساختاری ثابت شبکه به دلیل جانشانی یون های بزرگ کلسیم به جای آهن باشد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش گارنت ایتريم-آهن با جایگزینی وانادیوم و کلسیم (Y_{3-x}Ca_xFe_{5-y}V_yO₁₂) با ساختار مکعبی در دمای ۱۲۰۰ °C تهیه شد. جانشانی وانادیوم و کلسیم در ساختار گارنت موجب کاهش مغناطش شد که دلالت بر جایگزینی یون غیرمغناطیسی V⁵⁺ به جای Fe³⁺ در جایگاه چهاروجهی دارد. زیرا حضور V⁵⁺ به جای Fe³⁺ موجب کاهش ثابت ناهمسانگردی (KI) می شود که به نوبه خود پهنای خط رزونانس فرومغناطیسی را کمینه می کند. همچنین کاهش دمای کوری بازتابی از جایگزینی جایگاه های چهاروجهی

- [27] C.Y. Tsay, C.Y. Liu, K.S. Liu, I.N. Lin, L.J. Hu, T.S. Yeh, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **239**, 2000, 490.
- [28] A.M.A.E. Ata, N.A. Sharaf, M.A. Ahmed, B.M. Shalaby, *Solid State Science*, **6**, 2004, 639.
- [29] I.A. Omari, R. Skomski, D.J. Sellmyer, *Advance in Materials Physics and Chemistry*, **2**, 2012, 116.
- [30] S.R. Naik, A.V. Salker, *Journal of Alloys and Compounds*, **600**, 2014, 137.
- [31] M.S. Mustaffa, M. Hashim, R.A.S. Azis, I. Ismail, S. Kanagesan, M.M. Zulkimi, *Journal of Supercond Novel Magn.*, **277**, 2014, 1451.
- [32] C.S. Kim, Y.R. Uhm, S.B. Kim, G. Lee, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **215**, 2000, 551.
- [33] G. Mumcu, K. Sertel, J.L. Volaski, A. Figotin, I. Vitebsky, *IEEE on Antennas and Propagation Society International Symposium*, **2**, 2004, 1395.
- [34] T. Shinohara, S. Takeda, Y. Matsumoto, Y. Noro, *IEEE Transactions on Magnetics*, **11**, 1975, 1676.
- [35] R. Skomski, "Simple Models of Magnetism", University Press, Oxford, 2008.
- [36] R.H. Kodama, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **200**, 1999, 359.
- [16] D.V.M. Paiva, M.A.S. Silva, R.G.M. Oliveira, A.R. Rodrigues, L.M.U.D. Fechin, A.S.B. Sombra, P.B.A. Fechine, *Journal of Alloys and Compounds*, **644**, 2015, 763.
- [17] O. Yukihiro, T. Daisuke, K. Kouya, Y. Hideki, *Japanese Journal of Applied Physics*, **54**, 2015, 092202.
- [18] M.C. Onbasli, T. Goto, X. Sun, N. Huynh, C.A. Ross, *Optic Express*, **22**, 2014, 25183.
- [19] M. Korjik, K.T. Brinkman, G. Dosovitskiy, V. Dormenev, A. Fedorov, D. Kozlov, V. Mechinsky, H.G. Zaunick, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, **66**, 2019, 536.
- [20] H. Xu, H. Yang, W. Xu, L. Yu, *Current Applied Physics*, **8**, 2008, 1.
- [21] Z. Cheng, H. Yang, Y. Chi, L. Yu, X. Zhao, S. Feng, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **308**, 2007, 5.
- [22] G. Winkler, "Magnetic Garnets", Vieweg, Wiesbaden, 1981.
- [23] B. Dong, H. Yang, L. Yu, Y. Cui, W. Jin, S. Feng, *Journal of Material Science*, **42**, 2007, 5003.
- [24] B. Dong, Y. Cui, H. Yang, L. Yu, W. Jin, S. Feng, *Materials Letters*, **60**, 2006, 2094.
- [25] M.N. Akhtar, M.U. Islam, S.B. Niazi, M.U. Rana, *International Journal of Modern Physics B*, **25**, 2011, 1149.
- [26] C.S. Kim, B.K. Min, S.J. Kim, S.R. Yoon, Y. Uhm, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **254**, 2003, 553.