

## مقاله پژوهشی

# اثر جانمایی گادولینیوم بر تغییرات ساختاری و خواص مغناطیسی نانوذرات گارنت ایتریوم آهن تهیه شده به روش سل-ژل

هاجر خیردوست\*، محمد نیایی فر و احمد حسن پور

گروه فیزیک، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۴/۱۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۶/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۶/۲۶

## چکیده

در این پژوهش، نانوذرات  $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ ، به روش سل-ژل تهیه شدند. در این ترکیب مقدار ۰/۹ و ۰/۵ و ۰/۲ و  $x=0$  می‌باشد. ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی پودرهای سنتز شده، بوسیله پراش سنج پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنج فروسرخ دور (Far-FTIR)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) و دمای کوری (Curie temperature) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که تمام نمونه‌های تهیه شده دارای ساختار گارنت تک‌فاز هستند. میانگین اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر در محدوده ۳۵ nm تا ۳۷ nm تخمین زده شدند. در نتایج طیف‌سنجی فروسرخ دور، دو باند فرکانسی  $\nu_1$  و  $\nu_2$  در محدوده  $cm^{-1}$  ۳۰۰ و  $cm^{-1}$  ۶۰۰ وجود دارند که به ترتیب حضور برهمکنش کاتیون-آنیون را در جایگاه‌های چهار وجهی و هشت وجهی نشان می‌دهند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری توزیع یکنواخت اندازه ذرات را نشان می‌دهند. همچنین نتایج مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی نشان می‌دهد که با افزایش جانمایی گادولینیوم، مغناطش اشباع از مقدار ۲۴/۶۸ emu/g به مقدار ۲۰/۳۷ emu/g کاهش می‌یابد این رفتار بر اساس تئوری نیل مورد بحث قرار گرفت. تغییرات دمای کوری نمونه‌ها بر اثر جانمایی گادولینیوم نیز بر اساس برهمکنش ابرتبادلی و همچنین فاصله و زاویه بین یون‌ها در پیوند [Fe]-O-(Fe) مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

**واژه‌های کلیدی:** گارنت ایتریوم آهن، گادولینیوم، روش سل-ژل، بیناب‌سنج فروسرخ، دمای کوری.

## ۱- مقدمه

گارنت‌ها تنها به موارد بالا محدود نمی‌شود بلکه حوزه‌های دیگری همچون فیلترهای نوری کوک پذیر، سیرکولاتورها و ژنراتورها، که همه در ناحیه میکروموج کار می‌کنند و نیز حافظه‌های رقمی از نوع حوزه‌های حبابی، از این مواد بهره می‌جویند [۱،۲]. گارنت ایتریوم آهن (YIG) یک فری مغناطیس با ساختار مکعبی است که هر یاخته قراردادی

نانوذرات گارنت ایتریوم آهن به دلیل داشتن خواص مغناطیسی، الکتریکی و اپتیکی مانند تعدیل کننده شدت نور فروسرخ و سنسورهای مغناطیسی و نیز دستگاه‌های ضبط مغناطونوری بسیار مورد توجه واقع شده‌اند. استفاده از

\* عهده‌دار مکاتبات: هاجر خیردوست

نشانی: اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، گروه فیزیک

تلفن: ۰۹۱۶-۹۰۷۱۹۲۳، دورنگار: ۰۶۱-۳۳۳۲۹۲۰۰، پست الکترونیکی: hajar.kheirdoust@yahoo.com

گادولینیوم می‌باشد. در این پژوهش با استفاده از روش روش سل-ژل موفق به جانشانی یون  $Gd^{3+}$  به جای یون ایتريوم در جایگاه دوازده وجهی گارنت ایتريوم آهن و تهیه نانوذرات  $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$  ( $x = 0, 0/2, 0/5$  و  $0/9$ ) شدیم. در مقایسه با پژوهش‌های قبلی، در این تحقیق موفق به تهیه این نانوذرات در دمای پایین  $700^\circ C$  شدیم. که منجر به کاهش چشمگیر اندازه نانوذرات شد. کاهش در اندازه نانوذرات باعث پدید آمدن تغییرات شگرفی در خواص ساختاری و مغناطیسی مواد شده و کاربرد این نانوذرات در صنعت و پزشکی را دو چندان می‌کند.

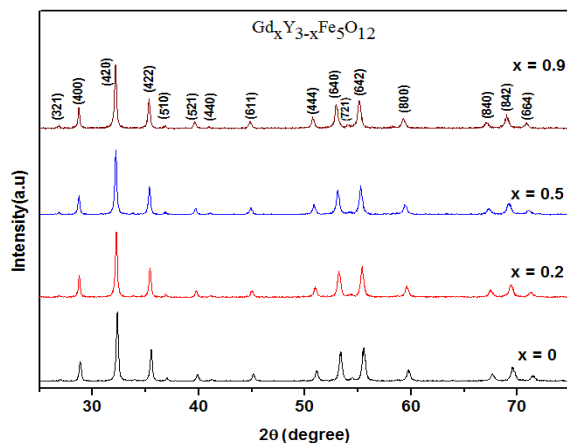
## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش، نانوذرات گارنت ایتريوم آهن جانشانی شده با گادولینیوم، با فرمول شیمیایی  $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$  و با مقادیر متفاوت جانشانی ( $x = 0, 0/2, 0/5$  و  $0/9$ ) به روش سل-ژل تهیه شدند. برای تهیه این نانوذرات، محلول‌هایی از نیترات‌های آبدار ایتريوم  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Merck, 99)، نیترات آهن  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Merck, 99) و نیترات گادولینیوم  $Gd(NO_3)_3 \cdot H_2O$  (Aldrich, 99.99) طبق روابط موازنه عنصری در  $100\text{ ml}$  آب یون‌زدایی شده حل شد سپس محلول اسید سیتریک با فرمول  $C_3H_8O_7 \cdot H_2O$  به این محلول اضافه شد. در همه نمونه‌ها نسبت سیترات به یون نیترات‌های فلزی ۱:۳ و ۲:۳ pH انتخاب شد. محلول مورد نظر با یک همزن مغناطیسی در دمای  $85^\circ C$  هم زده شد تا سل حاصل به ژل تبدیل شود. سپس ژل بدست آمده در آون با دمای  $115^\circ C$  به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. در نهایت پودر خشک شده به منظور کلیسینه شدن در دمای  $700^\circ C$  به مدت ۳ ساعت در کوره الکتریکی قرار گرفت [۵]. برای فازیابی نانوپودرها از پراش سنج پرتو ایکس (XRD) مدل D8-Advance با تابش  $Cu-K\alpha$  با طول موج  $(\lambda = 0/15406)$  استفاده شد. از پهنای قله ( $420$ ) قله‌های XRD و از رابطه دبای شرر اندازه ریز بلورک‌ها محاسبه شدند.

آن شامل هشت فرمول شیمیایی  $Y_3Fe_5O_{12}$  است. این ماده که به گروه فضایی  $Ia3d(O_h^{10})$  تعلق دارد، شناخته شده‌ترین و مهمترین ترکیب میان گارنت‌های آهن است و توزیع کاتیونی آن به صورت  $\{Y_3^{3+}\}_c[Fe_2^{2+}]_a[Fe_3^{3+}]_dO_{12}$  نمایش داده می‌شود که در آن که جایگاه‌های c، a و d به ترتیب مکان دوازده وجهی، هشت وجهی و چهار وجهی می‌باشند [۳]. یون ایتريوم به دلیل داشتن شعاع یونی بزرگتر نمی‌تواند در جایگاه چهار وجهی و هشت وجهی قرار گیرد و تنها قادر به اشغال کردن جایگاه دوازده وجهی می‌باشد. برای تهیه نانوذرات گارنت ایتريوم آهن (YIG) از روش‌های مختلفی از جمله، هم‌رسوبی، سل-ژل، میکروامولسیون، روش شیمی آلی، هیدروترمال و روش مکانوشیمیایی استفاده شده است [۴]. روش سل-ژل به دلیل داشتن مزیت‌هایی همچون توانایی در کنترل بیشتر اندازه نانوذرات [۵]، دمای سنتز پایین [۶] و همگنی شیمیایی عالی در محصول نهایی [۷]، فرآیند برگزیده برای تهیه نانوذرات در این پژوهش است.

جانشانی یون‌های گادولینیوم در گارنت ایتريوم آهن موجب استفاده گسترده این گارنت در سیستم‌های تبرید مغناطیسی ماهواره‌ها، جداکننده‌های اپتیکی و سوئیچ‌های مغناطیسی شده است [۸،۹]. تعداد کمی گزارش روی خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات Gd-YIG ساخته شده به روش‌های مختلف وجود دارد که از این میان می‌توان به پژوهش‌های چنگ و همکاران در سال (۲۰۰۶) اشاره کرد. طبق نتایج این محققان، جانشانی یون گادولینیوم به جای یون ایتريوم منجر به کاهش مغناطش اشباع نمونه‌ها می‌شود. پژوهش‌های پروانا و سرینات [۱۰] در سال (۲۰۱۴) نشان داد که جانشانی یون  $Gd^{3+}$  در ساختار YIG، خواص الکتریکی را به شکل قابل توجهی افزایش می‌دهد. همچنین در سال ۲۰۱۶ ستار و همکاران [۱۱] با سنتز نانوذرات Gd-YIG نشان دادند برای تشخیص و درمان بیماری‌ها می‌توان از نانوذرات  $GdY_2Fe_5O_{12}$  به عنوان نانومواد چند منظوره استفاده کرد. هدف اصلی این پژوهش ساخت و بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات گارنت ایتريوم آهن جانشانی شده با

از آنالیز پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های سنتز شده با کارت استاندارد (JCPDS ۰۰-۰۳۳-۰۶۹۳)، همخوانی داشته و تشکیل ساختار گارنت مکعبی تک‌فاز با گروه فضایی  $Ia3d$  را تایید می‌کند. همچنین اندازه میانگین ریزبلورک‌ها با استفاده از رابطه دبی-شرر [۱۲] برای نمونه‌های مختلف در گستره ۳۵ تا ۳۷ نانومتر محاسبه شد. اندازه ریز بلورک‌ها نزدیک به هم بوده و تغییرات چندانی در آن‌ها مشاهده نمی‌شود. از آنجا که افزایش دما موثرترین عامل در افزایش اندازه ریز بلورک‌ها و افزایش بلوری شدن است، در شرایط دمایی یکسان تغییرات زیادی در اندازه ریز بلورک‌ها مشاهده نمی‌شود [۱۳].



شکل ۱: الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های  $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$

در شکل ۲ تغییرات ثابت شبکه برای نمونه‌های با جانمایی مختلف گادولینیوم رسم شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، ثابت شبکه با افزایش میزان جانمایی گادولینیوم از  $12/36 \text{ \AA}$  به  $12/40 \text{ \AA}$  افزایش می‌یابد، که می‌توان آن را به بزرگتر بودن شعاع یونی گادولینیوم ( $0/938 \text{ \AA}$ ) در مقایسه با شعاع یونی ایتریوم ( $0/858 \text{ \AA}$ ) نسبت داد [۱۰]. مقادیر زاویه قله اصلی ( $2\theta$ )، پهنای پیک در نیم ارتفاع بیشینه (FWHM)، اندازه بلورک‌ها ( $D$ )، ثابت شبکه ( $a$ )، چگالی XRD در جدول ۱ محاسبه شده است. نتایج بدست آمده در این جدول با تحقیقات پیشین همخوانی کاملی دارد [۵].

$$D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

در رابطه بالا  $D$  بر حسب  $\text{nm}$ ،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\theta$  زاویه براگ،  $\beta$  پهنای قله در نیم شدت بیشینه بر حسب rad است که از رابطه زیر بدست می‌آید [۱۱].

$$B = \sqrt{B_M^2 + B_S^2} \quad (2)$$

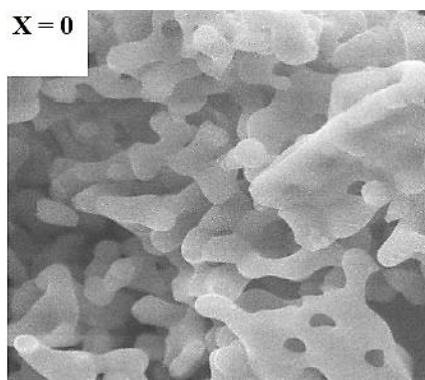
که در آن  $B_S$  پهنای قله پراش وابسته به نمونه‌ای با اندازه بلورک‌های بزرگتر از یک میکرون که از واگرایی پرتو ایکس بدست می‌آید که پهن شدگی دستگاهی خوانده می‌شود.  $B_M$  نیم قله پراش ماده اصلی است که برآمده از ریز بودن ذرات و واگرایی پرتو ایکس XRD است. اندازه ثابت شبکه نمونه‌ها با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$a = \frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\sin\theta} \quad (3)$$

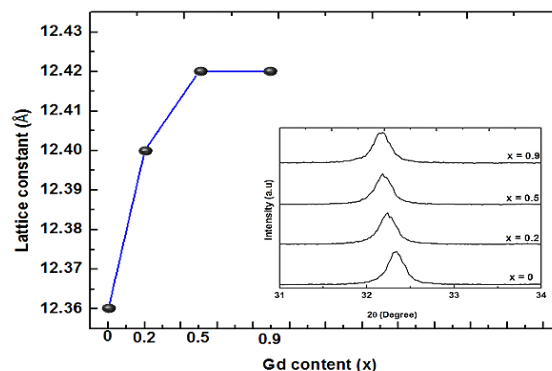
که در آن  $a$  بر حسب  $\text{Å}$ ،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\theta$  زاویه براگ در قله ( $420$ ) است. با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل CM120 ساخت شرکت Philips، مورفولوژی و اندازه ذرات مورد بررسی قرار گرفتند. الگوهای اسپکتروسکوپی دور (Far-FTIR) توسط دستگاه مدل Perkin-Elmer در گستره  $200$  تا  $700 \text{ cm}^{-1}$  انجام گرفت. رفتار مغناطیسی نمونه‌ها توسط مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) مدل (14INCH) با بیشینه میدان  $30000$  گاوس مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. بررسی دمای کوری نمونه‌ها توسط دستگاه AGFM موجود در دانشگاه صنعتی مالک اشتر انجام گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات گارنت  $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$  با مقادیر جانمایی مختلف ( $0/9$  و  $0/5$ ،  $0/2$ ،  $0$ )، نشان داده شده است. بررسی نتایج حاصل



شکل ۴: تصویر FE-SEM از نمونه  $Y_3Fe_5O_{12}$ .



شکل ۲: تغییرات ثابت شبکه گارنت  $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$  به ازای مقادیر متفاوت جانشانی.

در بین چند پژوهش انجام شده، ستار و همکاران [۱۰] گزارشی از FTIR نانوذرات Gd:YIG گزارش داده‌اند و تاکنون گزارش دقیقی از بیناب‌های تبدیل فوریه فروسرخ گزارشی نشده است. در نتیجه برای بررسی ارتعاشات یون اکسیژن با کاتیون‌های موجود در ساختار YIG بیناب‌های تبدیل فوریه فروسرخ دور نمونه  $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$  با مقادیر جانشانی (۰/۹ و ۰/۵ و ۰/۲ و ۰) با استفاده از Far-FTIR گرفته شد که در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. تجزیه و تحلیل نتایج بدست آمده، وجود ۱۷ مد ارتعاشی فعال در ناحیه مادون قرمز برای ساختار گارنت را پیش‌بینی می‌کند. این ۱۷ نوع مد IR شامل ۳ مد کششی نامتقارن جایگاه چهار وجهی  $v_d$  ( $v_3$ )، سه باند نامتقارن  $v_4$ ، یک باند نامتقارن  $v_2$ ، دو مد چرخش نوسانی R ناشی از جایگاه چهار وجهی، دو مد انتقالی T ناشی از جایگاه چهار وجهی، سه مد انتقالی  $T_d$  ناشی از کاتیون‌های جایگاه دوازده وجهی و سه مد انتقالی  $T_0$  ناشی از کاتیون‌های جایگاه هشت وجهی خواهد بود [۱۴].

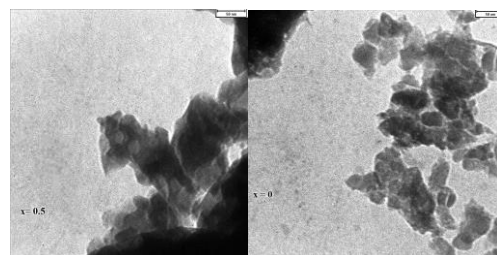
$$\tau_{IR} = 17F_{u1} = (v_2 + 3v_3 + 3v_4 + 2R + 3T + 2T_d + 3T_0) \quad (4)$$

در این مقاله سه باند موجود در محدوده اعداد موج ۶۵۴، ۵۹۴ و  $560 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان مربوط به مدهای  $v_3$  دانست. در حالی که سه باند IR مربوط به  $v_4$  در محدوده  $384 \text{ cm}^{-1}$  تا ۴۷۶ قابل مشاهده هستند. باند IR مربوط به عدد موج (WN)  $358 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به  $v_2$  نسبت داد، در حالی که باند موجود در  $332 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به مد  $T_0$  نسبت دهیم. مد

جدول ۱: مقادیر زاویه قله اصلی (2θ)، پهنای پیک در نیم ارتفاع بیشینه (FWHM)، اندازه بلورک‌ها (D)، ثابت شبکه (a)، چگالی (X-ray density).

X	2θ	FWHM	D (nm)	Lattice Parameter (Å)	X-ray density ( $\text{g/cm}^3$ )
۰	۳۲/۳۳	۰/۱۳۸	۳۶/۴۴	۱۲/۳۶	۵/۲۰۰
۰/۲	۳۲/۲۱	۰/۱۵۷	۳۶/۳۴	۱۲/۴۰	۵/۲۳۷
۰/۵	۳۲/۱۷	۰/۱۱۸	۳۷/۴۶	۱۲/۴۲	۵/۳۵۴
۰/۹	۲۸/۶۸	۰/۱۱۸	۳۵/۱۸	۱۲/۴۲	۵/۵۴۴

به منظور بررسی ریخت‌شناسی ذرات، شکل ۳ و ۴ به ترتیب تصاویر TEM و FE-SEM را نشان می‌دهد. شکل ۴ نمونه‌های ۰/۵ و  $x=0$  را در بزرگنمایی ۵۰ nm نشان می‌دهد. برای تمام نمونه‌ها، ذرات تقریباً کروی شکل و توزیع اندازه ذرات نسبتاً یکنواخت است. در شکل ۴ نیز مشاهده می‌کنیم توزیع ذرات در نمونه YIG به صورت یکنواخت می‌باشد.



شکل ۳: نتایج TEM برای نانوذرات  $Gd_{0.5}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$  و  $Y_3Fe_5O_{12}$ .

جدول ۲: تغییرات عدد موج چهار وجهی ( $\nu_1$ )، هشت وجهی ( $\nu_2$ )، مقادیر ثابت نیرو برای جایگاه ۴ وجهی ( $K_1$ ) و هشت وجهی ( $K_0$ ).

X	$\nu_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$K_1 \times 10^5$ dyne/cm	$K_0 \times 10^5$ dyne/cm
۰	۳۵۹/۷۵	۵۹۷/۲۱	۱/۱۸۶	۳/۲۷۰
۰/۲	۳۵۸/۶۳	۵۹۴/۲۸	۱/۱۷۹	۳/۲۳۸
۰/۵	۳۵۸/۴۸	۵۹۰/۱۲	۱/۱۷۸	۳/۱۹۲
۰/۹	۳۵۴/۰۲	۵۸۳/۵۲	۱/۱۴۹	۳/۱۲۱

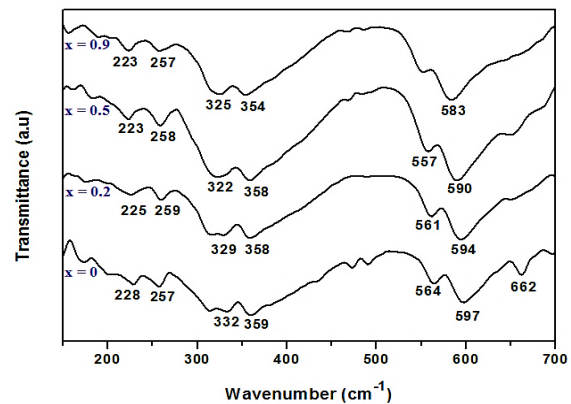
گارنت  $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$  به ازای مقادیر جانمایی مختلف ( $x = 0, 0.2, 0.5, 0.9$ ) را نشان می‌دهد. تغییرات  $M_S$  بر حسب مقادیر مختلف جانمایی گادولینیوم در شکل ۷ نمایش داده شده است. همانگونه که شکل نشان می‌دهد،  $M_S$  با افزایش مقادیر جانمایی کاهش می‌یابد. طبق تئوری نیل مغناطش خالص فریت‌های گارنت توسط گشتاورهای مغناطیسی زیر شبکه‌های  $M(a)$ ،  $M(d)$  و  $M(c)$  تعیین و طبق فرمول زیر بیان می‌شود [۱۷، ۱۸]:

$$M_{net} = [M(d) - M(a)] - M(c) \quad (۶)$$

$$= [M(3Fe) - M(2Fe)] - M(3Re)$$

ایتریوم ( $Y^{3+}$ ) یونی غیرمغناطیسی می‌باشد که آخرین لایه الکترونی آن دارای ۶ الکترون جفت نشده است، بنابراین چون در آن اسپین‌های جفت نشده‌ای وجود ندارد گشتاور مغناطیسی دائمی وجود نخواهد داشت ( $0 \mu_B$ ). از این رو مغناطش خالص YIG ناشی از سه یون آهن جایگاه d منهای ۲ یون آهن جایگاه a است که به صورت پادفرمغناطیس نسبت به هم سمت‌گیری می‌کنند و سبب ایجاد سیستم فری مغناطیسی:  $3Fe^{3+}\uparrow - 2Fe^{3+}\downarrow = Fe^{3+}\uparrow$  می‌شود. بنابراین مغناطش کل  $5 \mu_B$  خواهد بود. از سویی دیگر، یون  $Gd^{3+}$  در فرمول شیمیایی  $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$  از جمله یون‌های مغناطیسی

مشاهده شده در  $226 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به مد انتقالی T ناشی از کاتیون‌های چهار وجهی اختصاص داد [۱۵].



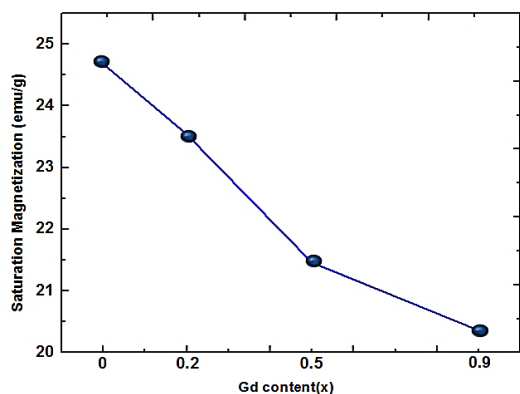
شکل ۵: نتایج Far-FTIR گارنت  $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$  به ازای مقادیر متفاوت گادولینیوم.

مشاهده می‌کنیم با افزایش میزان جانمایی  $Gd^{3+}$  جایگاه نوارها به سمت عدد موج‌های کمتر جابه‌جا شده است. بیناب‌های IR برای تمام نمونه‌ها یک جابه‌جایی در نوارهای جذب را نشان می‌دهد، بر اثر جانمایی تغییراتی در بیناب‌های IR پدید می‌آید که به این شرح است؛ ایجاد نوار جدید، جابه‌جایی نوارها و جداشدگی در جایگاهی که جانمایی انجام شده و در جایگاه‌های دیگر پهن‌شدگی و جابه‌جایی رخ می‌دهد [۱۶]. بنابراین جابه‌جایی و پهن‌شدگی در بیناب IR این نمونه‌ها به دلیل جانمایی گادولینیوم در جایگاه دوازده وجهی در ساختار گارنت ایتریوم آهن است. تغییرات عدد موج جایگاه‌های چهار وجهی ( $\nu_1$ ) و هشت وجهی ( $\nu_2$ ) در جدول ۲ گزارش شده است همچنین مقادیر ثابت نیرو برای جایگاه چهار وجهی ( $K_1$ ) و هشت وجهی ( $K_0$ ) با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$K_{\nu_0} = 4\pi^2 c^2 \nu_{1/2}^2 \mu \quad (۵)$$

در این رابطه  $\mu = 2.60 \times 10^{-23}$ ، c سرعت نور و  $\nu$  عدد موج جایگاه چهار وجهی و هشت وجهی می‌باشد. شکل ۶ منحنی پسماند مغناطیسی در دمای اتاق برای نانوذرات

جهت گیری اسپینی متفاوت خواهد شد و گشتاور مغناطیسی موثر تشکیل شده با  $Fe^{3+}$  کاهش یافته و منجر به کاهش مغناطش کل می شود که با نتایج گذشته همخوانی دارد [۲۰].



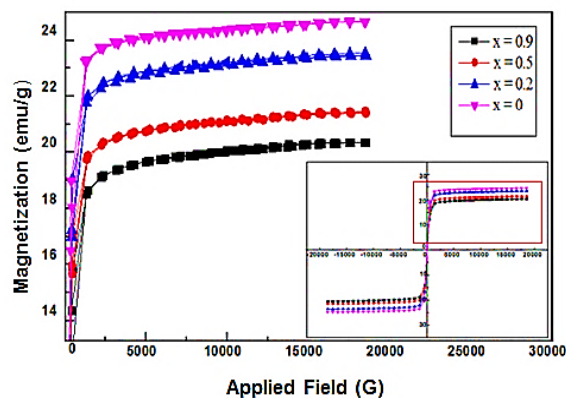
شکل ۷: تغییرات  $M_s$  با جانشانی مقادیر متفاوت گادولینیوم.

شکل ۸ تغییرات دمای کوری با جانشانی  $Gd^{3+}$  را نشان می دهد. همانگونه که در شکل ۷ مشاهده می شود، با افزایش جانشانی  $Gd^{3+}$  دمای کوری نمونه ها به جز در نقطه  $x=0.2$  افزایش می یابد که با مطالعات قبلی تطابق دارد. طبق پژوهش های پیشین دمای کوری برای نمونه YIG مقدار  $246^\circ C$  می باشد. مطالعات انجام شده نشان می دهد نمونه های نانوذرات YIG جانشانی شده با  $Gd^{3+}$  دارای مقدار دمای کوری بالاتری در مقایسه با نمونه بالک دارد [۲۱]. همچنین ستار و همکاران در سال ۲۰۱۶ نشان دادند که جانشانی یون  $Gd^{3+}$  در ساختار YIG منجر به افزایش دمای کوری می شود [۱۰]. برای نمونه تحلیل روند تغییرات دمای کوری نانوذرات گارنت  $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$  با افزایش جانشانی گادولینیوم را می توان به صورت زیر بیان کرد: مقادیر دمای کوری وابسته به برهمکنش تبادلی بین گشتاورهای مغناطیسی می باشد، بنابراین برهمکنش بین  $Fe-Fe$ ،  $Gd-Gd$  و  $Fe-Gd$  نقش مهمی در تعیین دمای کوری نمونه ها دارد.

عناصر خاکی های سنگین به شمار می رود و گشتاور مغناطیسی آن  $7.94 \mu_B$  است. گشتاورهای مغناطیسی یون های  $Gd^{3+}$  در زیر شبکه c با برآیند گشتاورهای مغناطیسی یون های آهن در زیر شبکه های a و d به صورت پادفرم مغناطیسی سمت گیری می کنند [۱۹، ۱۳]. بنابراین مغناطش گارنت را می توان توسط معادله زیر بیان کرد:

$$M_{(Gd:YIG)} = 5\mu_B - (x) \cdot M_{(Gd)^{3+}} \quad (7)$$

بنابراین انتظار می رود  $M_s$  با افزایش غلظت  $Gd^{3+}$  کاهش یابد که با نتایج نمونه های بدست آمده همخوانی دارد [۱۰].



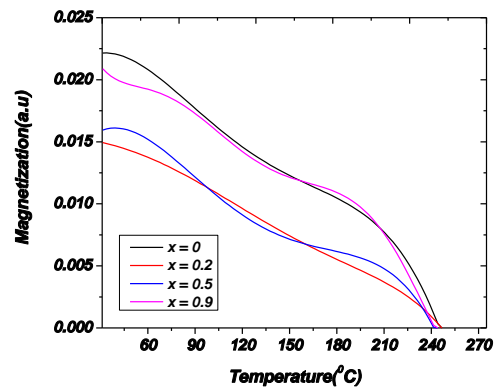
شکل ۶: منحنی پسماند مغناطیسی نانوذرات گارنت  $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$  در دمای اتاق.

هنگامی که یونی با شعاع یونی بزرگتر از  $Y^{3+}$  وارد ساختار YIG می شود موجب آشفته گی در زیر شبکه های a و d با درجات مختلف خواهد شد و تولید دو محیط شیمیایی متفاوت در اطراف زیر شبکه های آهن a و d می کند. با افزایش میزان جانشانی  $Gd^{3+}$  آشفته گی ایجاد شده بسته به تعداد همسایگان  $Gd^{3+}$  افزایش یافته و سبب شکافت هر یک از زیر شبکه های a و d به چندین زیر شبکه مغناطیسی با

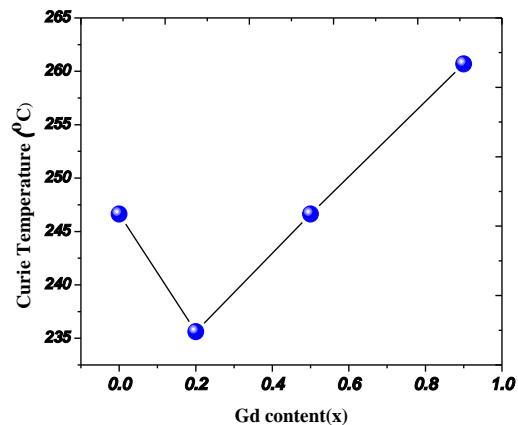
یون های  $Y^{3+}$  منجر به افزایش برهمکنش های Fe-Gd و Gd-Gd، و در نتیجه افزایش دمای کوری می شود [۱۰]. همچنین دمای کوری و برهمکنش تبدلی به شدت وابسته به زاویه  $(Fe)-O-(Fe)$  و فاصله  $[Fe]-O$  و  $(Fe)-O-(Fe)$  است. منحصراً توسط مختصات جزئی یون اکسیژن تعیین می شود. در حالی که فاصله  $(Fe)-O$  و  $[Fe]-O$  را می توان به عنوان تابعی از مختصات اکسیژن و پارامتر سلول بیان کرد [۲۲]. بنابراین کاهش دمای کوری به ازای  $x = 0.2$  را احتمالاً می توان به تغییرات زاویه  $(Fe)-O-(Fe)$  نسبت داد. در واقع با افزایش جانمایی انتظار می رود جاهای خالی کاتیونی یا اکسیژن، هندسه و برهمکنش تبدلی  $(Fe)-O-(Fe)$  را بطور موثری تغییر دهد و موجب تغییرات دمای کوری شود.

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق نانوذرات گارنت ایتریوم آهن با جانمایی گادولینیوم به روش سل-ژل تهیه شد. نمودار پراش پرتو ایکس، تشکیل ساختار گارنت مکعبی تک فاز برای تمام نمونه ها را تایید می کند. اندازه میانگین ریزبلورک ها برای نمونه های با جانمایی مختلف، بین ۳۵ تا ۳۷ نانومتر بدست آمد. به دلیل جانمایی یون گادولینیوم با شعاع یونی بزرگتر نسبت به یون ایتریوم، ثابت شبکه افزایش می یابد. نتایج TEM و FE-SEM تشکیل نانوذرات گارنت را نشان داده و یکنواخت بودن شکل نانوذرات را نشان می دهد. با افزایش غلظت یون گادولینیوم، مغناطش اشباع نمونه ها کاهش یافت. زیرا یون گادولینیوم از جمله عناصر خاکی های سنگین بوده و گشتاور مغناطیسی آن، با گشتاور مغناطیسی خالص آهن ها به صورت پادفرومغناطیس جهت گیری می کند. در نتیجه طبق تئوری نیل افزایش غلظت آن کاهش مغناطش اشباع را در پی داشت که با پژوهش های پیشین همخوانی دارد. طبق نتایج حاصل از آنالیز بیناب سنج فرورسرخ دور (Far-FTIR) افزایش میزان جانمایی گادولینیوم، جابه جایی قله ها به سمت طول موج های کمتر را نشان می دهد. افزایش جانمایی گادولینیوم



(a)



(b)

شکل ۸: تغییرات دمای کوری، (a) نانوذرات گارنت با تغییر غلظت Gd و (b) با افزایش مقدار جانمایی Gd.

قوی ترین برهمکنش تبدلی بین نزدیک ترین همسایه های یون های آهن در جایگاه های a و d است که با هم به صورت پادفرومغناطیس برهمکنش می کنند. برهمکنش بین a-a و d-d قابل چشم پوشی هستند. برهمکنش تبدلی  $Y^{3+}$  صفر است زیرا یونی غیرمغناطیسی می باشد. از سویی دیگر الکترون های جفت نشده f گادولینیوم به شدت توسط پوسته های ۵d و ۶s پوشانده می شوند، بنابراین برهمکنش مغناطیسی مستقیم بین  $f^7-f^7$  بسیار ضعیف است. در نتیجه برهمکنش مغناطیسی در جایگاه c بین یون های  $Y^{3+}$  و  $Gd^{3+}$  تنها می تواند ناشی از ورود یون های  $Gd^{3+}$  باشد. علاوه بر این سهم اوربیتال های ۵d در  $Gd^{3+}$  بزرگتر از اوربیتال های ۶s است و نقش بسیار مهمی در برهمکنش مغناطیسی  $Gd^{3+}-Fe^{3+}$  (که به صورت پادفرومغناطیس با هم برهمکنش می کنند) دارد. بنابراین افزایش یون های  $Gd^{3+}$  به جای

- [8] T.T. King, B.A. Rowlett, R.A. Ramirez, P.J. Shirron, E.R. Canavan, M.J. Dipirro, S. Panek, J.G.J. Tuttle, "Rare-earth garnets and perovskites for space-based ADR cooling at high T and low H", In AIP Conference Proceedings (ICNN 2002), American Institute of Physics, USA, May 2002.
- [9] T.S. Aoyama, T.A. Hibiya, Y.O. Ohta, *Journal of Lightwave Technology*, **1**, 1983, 280.
- [10] A.A. Sattar, H.M. Elsayed, A.M. Faramawy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **15**, 2016, 172.
- [11] B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison Wesley publishing company, USA, 1978.
- [12] M.K. Shobana, V. Rajendran, K. Jeyasubramanian, N.S. Kumar, *Materials Letters*, **61**, 2007, 2616.
- [13] Z. Cheng, H. Yang, L. Yu, W. Xu, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **19**, 2008, 442.
- [14] A.M. Hofmeister, K.R. Campbell, *Journal of Applied Physics*, **72**, 1992, 638.
- [15] M. Niyafar, H. Mohammadpour, A. Behmanesh, *Journal of Alloys and Compounds*, **683**, 2016, 495.
- [16] T. Yamagishi, J. Awaka, Y. Kawashima, M. Uemura, S. Ebisu, S. Chikazawa, S. Nagata, *Philosophical Magazine*, **85**, 2005, 1819.
- [17] H. Xu, H. Yang, L. Lu, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **19**, 2008, 509.
- [18] S. Geller, M.A. Gillo, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **3**, 1957, 30.
- [19] S. Geller, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **125**, 1967, 1.
- [20] A.O. Di Biccari, Ph.D thesis, University of Virginia, USA, 2002.
- [21] C.N. Chinnasamy, J.M. Greneche, M. Guillot, B. Latha, T. Sakai, C. Vittoria, V.G. Harris, *Journal of Applied Physics*, **107**, 2010, 09A512.
- [22] B. Vertruyen, R. Cloots, J.S. Abell, T.J. Jackson, R.C. Da Silva, E. Popova, N. Keller, *Physical Review B*, **78**, 2008, 094429.

باعث افزایش برهمکنش تبدالی شده که افزایش دمای کوری را در پی داشت که با تحقیقات پیشین همخوانی دارد. همچنین کاهش دمای کوری در نقطه  $x=0/2$  را می توان به تغییرات زاویه [Fe]-O-(Fe) نسبت داد. نانوذرات بدست آمده کاربرد چشمگیری در صنعت و پزشکی دارد از جمله می توان به استفاده این نانوذرات در نانوفیلترهای مغناطیسی نام برد که در صنعت پزشکی نقش مهمی دارند.

## مراجع

- [1] H. Li, *Ceramics International*, **46**, 2020, 15408.
- [2] L.R. Leal, R. Milani, D.M. Oliveira, Y. Guerra, E. Padron-Hernandez, J.A. Franco, B.C. Viana, F.E. Santos, R. Pena-Garcia, *Ceramics International*, **46**, 2020, 18584.
- [3] R. Pena-Garcia, Y. Guerra, D.M. Buitrago, L.R. Leal, F.E. Santos, E. Padron-Hernandez, *Ceramics International*, **44**, 2018, 11314.
- [4] N.A. Raad, H. Shokrollahi, M. Basavad, S.M. Arab, *Ceramics International*, **46**, 2020, 21551.
- [5] K. Praveena, S. Srinath, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **349**, 2014, 45.
- [6] L. Patron, O. Carp, I. Mindru, G. Marinescu, N. Stanica, I. Balint, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **70**, 2005, 1049.
- [7] A. Kareiva, *Materials Science*, **17**, 2011, 428.