

اثر جاننشانی کاتیون‌های Fe^{3+} بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی ذرات $Bi_{0.5}Y_{2.5-x}Fe_{5+x}O_{12}$ تهیه شده به روش سل-ژل

غزال نوریان^{۱*}، محمد نیایی فر^۲، احمد حسن پور^۲

۱- گروه فیزیک، پردیس علوم و تحقیقات خوزستان، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

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

(دریافت مقاله: ۹۶/۵/۱۸، نسخه نهایی: ۹۶/۸/۲۰)

چکیده: در این پژوهش ذرات گارنت ایتريوم آهن بیسموتی جاننشانی شده با کاتیون‌های Fe^{3+} $Bi_{0.5}Y_{2.5-x}Fe_{5+x}O_{12}$ به روش سل ژل تهیه شدند. تحلیل الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD)، ساختار تک فاز گارنت را برای نمونه‌های با $x = 0.1, 0.2, 0.3$ و وجود فازهای فرعی $YFeO_3$ و هماتیت را برای نمونه $x = 0.2$ نشان داد. حلقه‌های پسماند بدست آمده از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) بیانگر افزایش مغناطش اشباع با جاننشانی کاتیون‌های Fe^{3+} است. تغییرات مغناطش با مقدار x بر پایه احتمال اثر حضور یون بیسموت در ساختار گارنت، جهت گیری گشتاور مغناطیسی کاتیون‌های Fe^{3+} جاننشانی شده و همچنین وجود یون‌های Fe^{2+} بحث شده است.

واژه‌های کلیدی: گارنت ایتريوم آهن؛ بیسموت؛ سل ژل؛ مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی.

مقدمه

گارنت ایتريوم آهن (YIG) جاننشانی شده با عناصر گوناگون دارای تنوع گسترده‌ای از ویژگی‌های مغناطیسی است که با توجه به آن کاربردهای بسیاری در ابزارهای ریزموجی، ابزارهای موجبری ناوارون، دستگاه‌های مغناطونوری، چرخنده‌ها و جداکننده‌ها دارد [۱-۴]. گارنت ایتريوم آهن با فرمول شیمیایی $Y_3Fe_5O_{12}$ وابسته به گروه فضایی $Ia3d(O_h^{10})$ و دارای ساختار مکعبی است. در این ساختار که هر یاخته قراردادی آن شامل هشت یکای فرمول شیمیایی است، یون‌های مغناطیسی آهن، دوجایگاه هشت‌وجهی (a) و سه جایگاه چاروجهی (d) و یون‌های دیامغناطیس ایتريوم جایگاه دوازده‌وجهی (c) را می‌گیرند، به گونه‌ای که گشتاور مغناطیسی جایگاه‌های a و d به صورت پادموازی با یکدیگر جهت گیری می‌کنند [۵]. در این میان Bi-YIG یکی از پراهمیت‌ترین مواد در خانواده گارنت

های مغناطیسی است که از نظر فناوری از پرکاربردترین مواد در ساخت صفحه‌های مغناطیسی و دستگاه‌های نمایشگر مغناطونوری [۶] است و از نظر فیزیکی به دلیل رفتار پیچیده Bi در جایگاه دوازده‌وجهی همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است [۷-۱۰].

به طور کلی تفسیرهای متفاوت و متناقضی از رفتار مغناطیسی گارنت‌های جاننشانی شده با Bi گزارش شده است. لکلیسون و همکاران افزایش در مغناطش گارنت بیسموت، کلسیم و وانادیم را برآمده از افزایش برهمکنش ابرتبادلی به علت افزایش برهم‌کنش‌های الکترونی دانسته‌اند [۷]. گولن و همکاران رفتار مغناطیسی بیسموت را به علت همپوشی اوربیتال‌های اتمی و هیبریدشدگی اوربیتال 6p بیسموت با اوربیتال 3d آهن گزارش کردند [۱۰]. بررسی‌های دقیق رفتارهای Bi-YIG مغناطیسی نشان داد که هیبریدشدگی

کوره الکتریکی در هوا پخت شد. الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها، با یک دستگاه پراش سنج Rigaku ultima IV تهیه شدند. منحنی‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها با دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) ساخت شرکت Lake shore مدل ۷۴۰۰ بررسی شدند. اندازه ریز بلورک‌ها با رابطه شرر محاسبه گردید:

$$D = \frac{0.9\lambda}{BC\cos\theta} \quad (1)$$

که در این رابطه B پهنای قله در نیم شدت بیشینه، θ زاویه براگ، λ طول موج پرتوی ایکس و D اندازه میانگین ریز بلورک هاست [۱۶].

بحث و بررسی

بررسی ساختاری

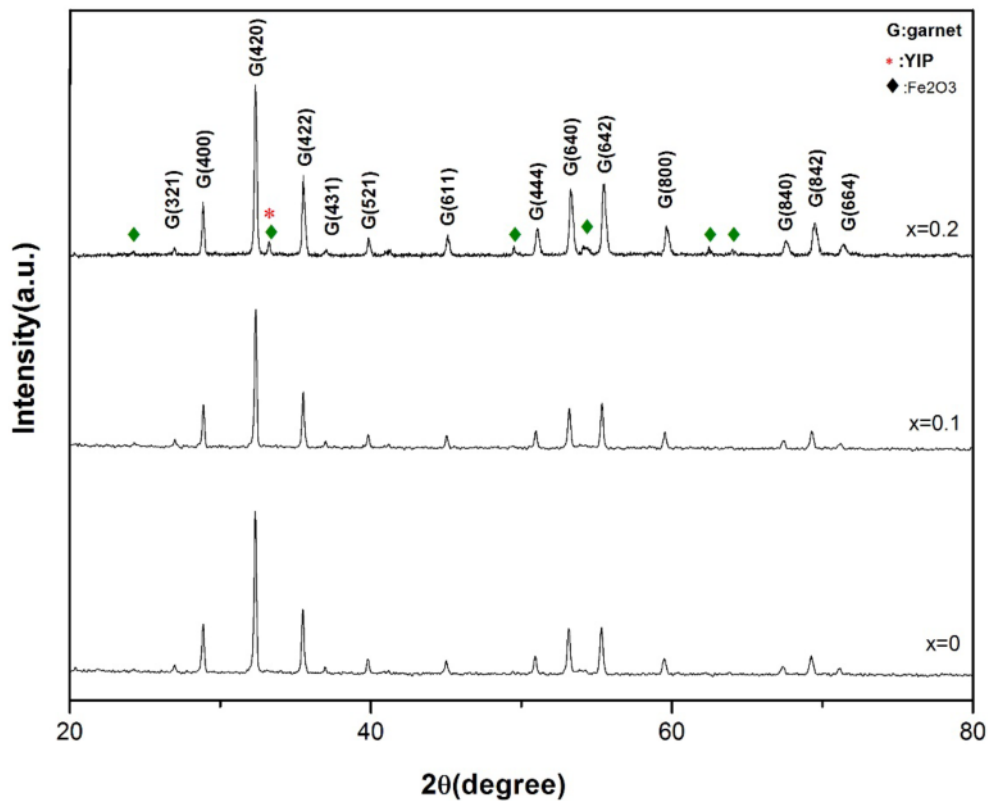
الگوهای پراش پرتو ایکس ذرات گارنت $\text{Bi}_{0.5}\text{Y}_{2.5-x}\text{Fe}_{5+x}\text{O}_{12}$ با مقادیر جانمایی ۰/۲، ۰/۱، ۰/۰ نشان می‌دهند (شکل ۱) که نمونه‌های با ۰/۱ و ۰/۰ x تک فاز هستند و با کارت استاندارد (۰۵۰۷-۰۴۳-۰۰) همخوانی دارند. همچنین بررسی الگوی پراش نمونه ۰/۲ x نشان می‌دهد که افزون بر فاز گارنت، نمونه دارای فازهای فرعی YIPYFeO_3 و هماتیت نیز هست. فاز گارنت تشکیل شده در نمونه ۰/۲ x با کارت استاندارد (۰۵۰۷-۰۴۳-۰۰)، فاز YIP با کارت استاندارد (۲۶۰۹-۰۸۹-۰۱) و فاز هماتیت با کارت استاندارد (۰۶۶۴-۰۳۳-۰۰) همخوانی دارند. میانگین اندازه ریزبلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر (۱) در گستره ۴۳-۴۴ نانومتر بدست آمد. تغییرات ثابت شبکه در شکل ۲ نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود ثابت شبکه با جانمایی کاتیون‌های Fe^{3+} نخست کاهش و سپس افزایش یافته است. کاهش در ثابت شبکه برای نمونه‌های ۰/۱ و ۰/۰ x را می‌توان به کوچکتر بودن شعاع یونی Fe^{3+} (۰/۷۸ Å) در مقایسه با Y^{3+} (۱/۰۱۹ Å) نسبت داد. همچنین افزایش دیده شده در ثابت شبکه نمونه ۰/۲ x را می‌توان با مشاهدات مودی و همکاران در مورد ایجاد یون‌های Fe^{2+} در نمونه‌های جانمایی شده ایتريوم با یون‌های Fe^{3+} توضیح داد [۱۵]. شعاع یونی Fe^{2+} (۰/۹۲ Å) بزرگتر از شعاع یونی Fe^{3+} است و افزایش تراکم یون‌های Fe^{2+} باعث افزایش ثابت شبکه می‌شود.

اوربیتال 6p بیسموت با اوربیتال 3d آهن جایگاه چاروجهی روی می‌دهد [۱۱]. به طور کلی پژوهشگران رفتارهای پیچیده بیسموت در جایگاه دوازده‌وجهی را با دو عامل شعاع یونی بزرگ‌تر یون بیسموت Bi^{3+} (۱/۱۷۰ Å) نسبت به یون ایتريوم Y^{3+} (۱/۰۱۹ Å) [۱۳، ۱۲] و آرایش الکترونی آنها [۱۴] نسبت داده‌اند.

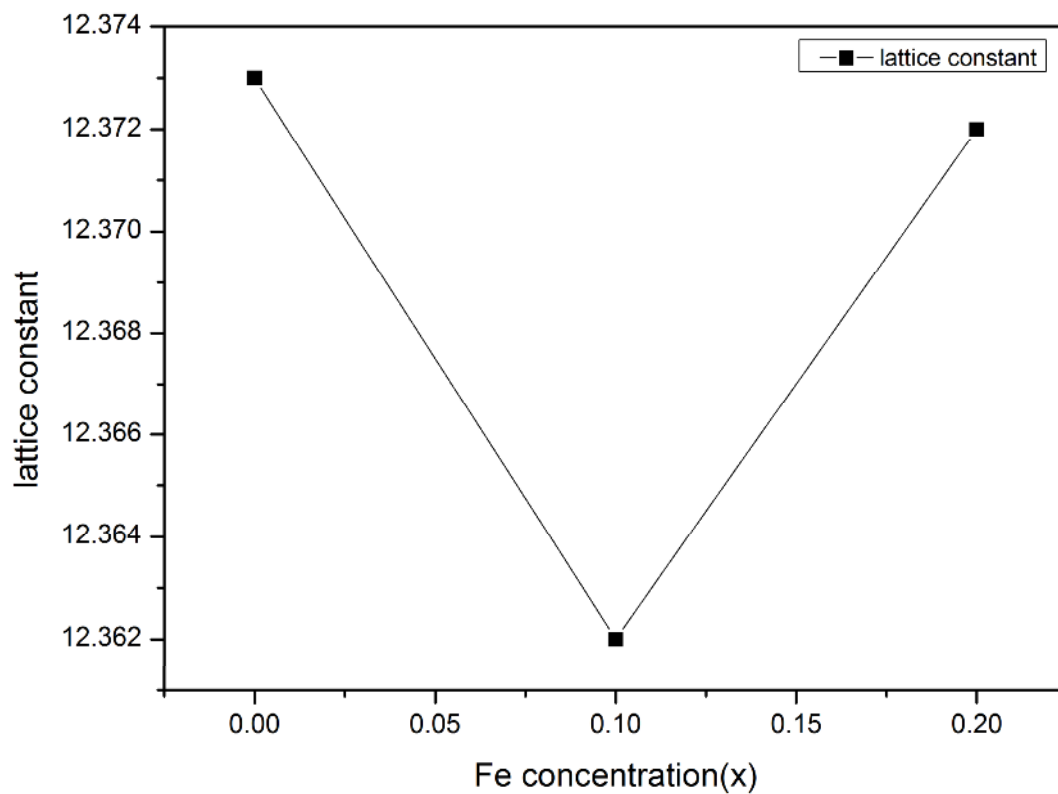
از سوی دیگر در سال ۲۰۰۳ مودی و همکاران اثر جانمایی یون‌های Fe^{3+} در جایگاه دوازده‌وجهی، بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی گارنت ایتريوم آهن را بررسی کردند [۱۵]. آنها با توجه به تفاوت درصد وزنی یون‌های O^{2-} در اندازه‌گیری‌های نظری و تجربی، تغییر مناظر یون‌های Fe^{3+} به Fe^{2+} را گزارش و رفتار ناهنجار و نوسانی ثابت شبکه را با آن توجیه کردند [۱۵]. با توجه به ویژگی‌های جالب و پیچیده بیسموت در جایگاه دوازده‌وجهی گارنت ایتريوم آهن، بررسی تاثیر جانمایی کاتیون‌های Fe^{3+} فرومغناطیس در گارنت ایتريوم آهن که با تغییرات ساختاری ناهنجار همراه است جالب توجه به نظر می‌رسد. در این پژوهش اثر جانمایی کاتیون‌های Fe^{3+} در جایگاه دوازده‌وجهی بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی گارنت ایتريوم آهن بیسموتی تهیه شده به روش سل-ژل بررسی شد.

روش ساخت

نانوذرات گارنت با ترکیب $\text{Bi}_{0.5}\text{Y}_{2.5-x}\text{Fe}_{5+x}\text{O}_{12}$ با ۰/۲، ۰/۱، ۰/۰ x به روش سل ژل ساخته شدند. برای تهیه محلول نیم مولار، نخست مواد اولیه شامل نیترات آهن $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، نیترات ایتريوم $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و نیترات بیسموت $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ با خلوص بهتر از ۹۹/۹٪ از شرکت آلدریچ، به مقادیر محاسبه شده از روابط عنصرسنجی در ۱۰۰ ml آب یون‌زدایی شده حل شدند، سپس اسید سیتریک با نسبت سیترات به نیترات سه به یک به این محلول افزوده شد. محلول برای مدت ۲ ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شد سپس برای دستیابی به pH = ۲ به آن آمونیاک افزوده شد. محلول سبز رنگ حاصل روی همزن مغناطیسی با دمای 85°C گرما داده شد تا به ژل تبدیل گردید. ژل نهایی در آن مدت ۴۸ ساعت در دمای 115°C خشک شد. سرانجام ژل خشک شده ساییده و در دمای 1000°C به مدت ۳ ساعت در



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات گارنت $Bi_{0.5}Y_{2.5-x}Fe_{5+x}O_{12}$ با مقدار جانشانی گوناگون ($x = 0, 0.1, 0.2$).



شکل ۲ تغییرات ثابت شبکه نانوذرات گارنت $Bi_{0.5}Y_{2.5-x}Fe_{5+x}O_{12}$ با مقدار جانشانی گوناگون ($x = 0, 0.1, 0.2$).

بررسی ویژگی های مغناطیسی

شکل ۳ منحنی پسماند مغناطیسی و تغییرات مغناطش اشباع نمونه های $\text{Bi}_{0.5}\text{Y}_{2.5-x}\text{Fe}_{5+x}\text{O}_{12}$ با $x = 0.1, 0.2$ را نشان می دهد. دیده می شود که مقدار مغناطش اشباع با جانشانی کاتیون های Fe^{3+} افزایش یافته است. بر اساس نظریه نیل، ساختار YIG در دمای اتاق دارای نظم فری مغناطیس است و مغناطش اشباع به توزیع یون ها در زیر شبکه a و d و وابسته است. ۲۴ یون R^{3+} جایگاه های دوازده وجهی را اشغال می کنند، ۱۶ یون آهن (Fe^{3+}) جایگاه های هشت وجهی و ۲۴ یون آهن (Fe^{3+}) نیز، جایگاه های چاروجهی را می گیرند. در این سیستم، گشتاور مغناطیسی جایگاه c صفر است و گشتاور مغناطیسی جایگاه های a و d به علت وجود سه یون آهن مغناطیسی در جایگاه چاروجهی و دو یون آهن مغناطیسی در جایگاه هشت وجهی جهت گیری پادموازی دارند و گشتاور مغناطیسی خالص برآمده از آهن در جایگاه چاروجهی باقی می ماند [۱۷، ۱۸].

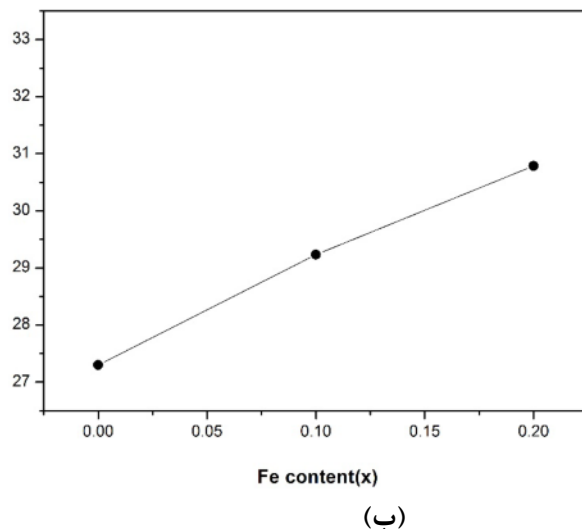
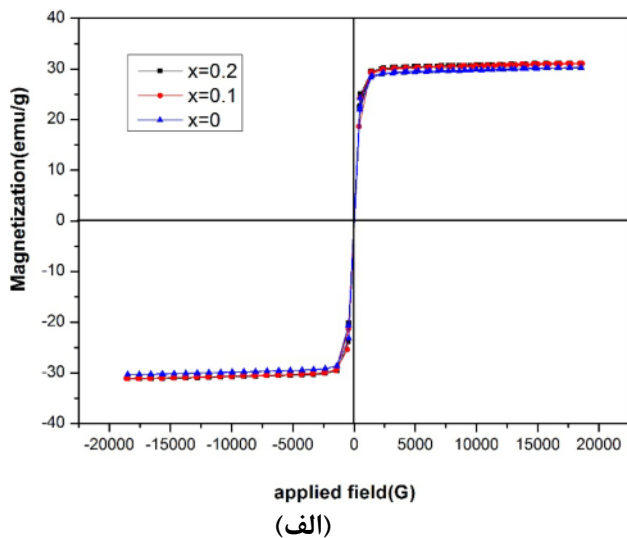
$$M = |M_d - M_a - M_c| = |3M_{\text{Fe}^{3+}} - 2M_{\text{Fe}^{3+}}| = 5\mu_B, (M_c=0) \quad (2)$$

در نمونه $x = 0.1$ ، جایگاه دوازده وجهی توسط دو یون دیامغناطیس ایتریوم و بیسموت اشغال شده است، با توجه به رفتار مغناطیسی یون Bi^{3+} [۱۰] انتظار می رود که یون

بیسموت باعث افزایش برهم کنش ابرتبادلی با هیپریدشدگی اوربیتال 6p آن با اوربیتال 3d آهن در جایگاه چاروجهی شود [۱۱]. بنابراین انتظار می رود که گشتاور مغناطیسی جایگاه دوازده وجهی غیر صفر و گشتاور مغناطیسی کل برای نمونه $x = 0.1$ بر اساس نظریه نیل به صورت زیر باشد:

$$M = |M_c + M_d - M_a| = |M_c + 3M_d^{\text{Fe}^{3+}} - 2M_a^{\text{Fe}^{3+}}| = M_c + 5\mu_B, (M_c \neq 0) \quad (3)$$

در نمونه های $x = 0.1$ و $x = 0.2$ با توجه به حضور یون های مغناطیسی آهن در جایگاه دوازده وجهی به جای یون های دیامغناطیس Y^{3+} ، گشتاور مغناطیسی کاتیون های Fe^{3+} به صورت همسو با برآیند گشتاور مغناطیسی آهن در جایگاه چاروجهی جهت گیری می کند و این امر باعث افزایش مغناطش می شود. از سوی دیگر احتمال وجود یون های Fe^{2+} با گشتاور مغناطیسی ۴MB در جایگاه هشت وجهی به دلیل کمبود اکسیژن و در نتیجه تبدیل کاتیون های Fe^{3+} به Fe^{2+} برای خنثایی بار [۱۵]، باعث کاهش گشتاور مغناطیسی جایگاه هشت وجهی و براساس رابطه ۲ موجب افزایش گشتاور مغناطیسی کل می شود. قابل توجه است که یون های Fe^{2+} ترجیح بر اشغال جایگاه هشت وجهی دارند و در برخی موارد به مقدار کم در جایگاه چاروجهی گزارش شده اند [۱۹].



شکل ۳ الف) منحنی های پسماند مغناطیسی نانوذرات $\text{Bi}_{0.5}\text{Y}_{2.5-x}\text{Fe}_{5+x}\text{O}_{12}$ با مقدار جانشانی گوناگون ($x = 0.1, 0.2$) و ب) تغییرات مغناطش اشباع بر حسب مقدار جانشانی (x).

برداشت

در این پژوهش نانوذرات گارنت ایتريوم آهن بیسموتی جانمایی شده با کاتیون‌های Fe^{3+} $Bi_{0.5}Y_{2.5-x}Fe_{5+x}O_{12}$ (۰/۲، ۰/۱)، $x = 0.1$ به روش سل ژل ساخته شدند. تحلیل الگوهای پراش پرتوی ایکس ساختار تک فاز گارنت را برای نمونه‌های ۰/۱ و $x = 0.1$ وجود فازهای فرعی YIP و هماتیت را برای نمونه $x = 0.2$ نشان داد. میانگین اندازه ریز بلورک‌ها با رابطه شرر ۴۳-۴۴ نانومتر برآورد شد. تغییرات ثابت شبکه با جانمایی کاتیون‌های Fe^{3+} ، با توجه به اختلاف شعاع یونی Fe^{3+} نسبت به Y^{3+} و ایجاد کاتیون‌های Fe^{2+} توضیح داده شد. بررسی حلقه‌های پسماند مغناطیسی افزایش مغناطش اشباع با جانمایی کاتیون‌های Fe^{3+} را نشان داد. این افزایش مغناطش، به افزایش برهم‌کنش ابرتبادلی ناشی از حضور یون بیسموت، جهت‌گیری همسو گشتاور مغناطیسی کاتیون‌های Fe^{3+} جانمایی شده با برآیند گشتاور مغناطیسی کاتیون‌های آهن در جایگاه چاروجهی و همچنین وجود یون‌های Fe^{2+} نسبت داده شد.

مراجع

- [5] Menzer G., "Die kristall structure der granate", Zeitschrift für Kristallographie 69 (1928) 300-396.
- [6] Allen G. A., "The magneto-optic spectra Bismuth-substituted iron garnets", Massachusetts institute of technology, 1994.
- [7] Lacklison D.E., Ralph H.I., Scott G.B., "The Faraday rotation of bismuth calcium vanadium iron Garnet", Solid State Communications 10 (1972) 269-272.
- [8] Wittekoek S., Popma T.J.A., "Magneto- optical Kerr rotation of bismuth-substituted iron garnet in the 2-5.2-eV spectral range", Journal of Applied Physics 44 (1973) 5560-5566.
- [9] Scott G.B., Lacklison D.E., Page J.L., Hewett J., "Absorption spectra and magneto-optic figures of merit in the $BixSm_{3-x}Fe_5-yGayO_{12}$ system", Journal of Applied Physics 9 (1976) 71-77.
- [10] Rogalev A., Goulon J., Wilhelm F., Brouder Ch., Yaresko A., BenYoussef J., Inden M.V., "Element selective X-ray magnetic circular and linear dichroisms in ferrimagnetic yttrium iron garnet films", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321 (2009) 3945-3962.
- [11] Niyafar M., Mohammadpour H., "Study on magnetic role of Bi^{3+} ion by random cation distribution model in Bi-YIG system", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 396 (2015) 65-70 .
- [12] Shannon R.D., Prewitt C.T., "Revised values of effective ionic radii", Acta Cryst. B 26 (1970) 1046-104.
- [13] Geller S., Williams H.J., Espinosa G.P., Sherwood R.C., Gilleo M.A., "Reduction of the Preparation Temperature of Polycrystalline Garnets by Bismuth Substitution", Journal of Applied Physics Letters, 3 (1963) 21-22.
- [14] Zenkov A.V., Moskvina A.S., "Bismuth-induced increase of the magneto-optical effects in iron garnets: A theoretical analysis", Journal of Condens Physics condensed Matter, 14 (2002) 6957-6968.
- [15] Modi K.B., Shah H.J., Trivedi U.N., Yara R.P., Chhantbar M.C., Joshi H. H., "Effect of Fe^{3+}
- [1] Ravi B. G., Guo X. Z., Yan Q. Y., Gambino R.J., Sampath S., Parise J. B., "Phase evolution and magnetic properties of Al substituted yttrium iron garnet nanopowders and plasma-sprayed coatings", Surface and Coatings Technology 201(2007) 7597-7605.
- [2] Ristic M., Nowik I., Popovic S., Felner I., Music S., "Influence of synthesis procedure on the YIG formation", Materials Letters 57 (2003) 2584-2590.
- [3] Wang C. C., Yu W. T., "Synthesis of yttrium iron garnet using polymer-metal chelate precursor", Journal of Colloid and Interface Science 306 (2007) 241-247.
- [4] Lee J. W., Oh J. H., "Magneto-optical properties of Bi-YIG nanoparticles dispersed in the organic binder", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272 (2004) 2230-2232.

- [18] Lee Y. B., Chae K. P., Lee S.H., "Mossbauer study of substituted YIG, Y-Gd-Fe-In-O system", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 62 (2001) 1335-1340.
- [19] Antonini B., Geller S., Paolletti A., Paroli P., Tucciarone, "site occupancy of Ferrous ions in iron garnets", Journal of magnetism and magnetic materials, 22 (1981) 203-206.
- [16] Cullity B. D., "Element of X-ray diffraction"; second edition, Addison Wesley publishing company, (1972).
- [17] Princ E., "Sublattice magnetizations of yttrium iron garnet as a function of temperature", Journal of Applied Physics, 36(1965)1845-1847.