

## اثر جانمایی ساماریوم بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات گارنت ایتريوم آهن تهیه شده به روش سل - ژل

معصومه حاتمی کاکش<sup>۱</sup>، محمد نیایی فر<sup>۲\*</sup>، احمد حسن پور<sup>۲</sup>

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

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

(دریافت مقاله: ۹۵/۱۱/۳۰، نسخه نهایی: ۹۶/۲/۱۶)

**چکیده:** در این پژوهش نانوذرات گارنت ایتريوم آهن جانمایی شده با ساماریوم، به فرمول شیمیایی  $Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$  با  $x = 0, 0.2, 0.3$  به روش سل - ژل تهیه شدند. الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) و بیناب‌سنجی فروسرخ دور (Far FT-IR) ساختار تک‌فاز گارنت را برای همه نمونه‌ها تأیید کردند. حلقه‌های پسماند به‌دست آمده از مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) نشان‌دهنده کاهش مغناطش اشباع با افزایش مقدار ساماریوم در ساختار گارنت ایتريوم آهن است که این تغییرات بر پایه نظریه نیل توضیح داده می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** سل ژل؛ گارنت ایتريوم آهن؛ ساماریوم؛ بیناب سنج فروسرخ دور؛ مغناطیس سنج ارتعاشی.

### مقدمه

در سال‌های اخیر ذرات مغناطیسی گارنت ایتريوم آهن و ایتريوم آهن آرایش شده با عناصر مختلف به دلیل داشتن ویژگی‌های جالب مغناطیسی، اپتیکی و الکترونیکی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. از کاربردهای متنوع این ذرات می‌توان به استفاده آنها در ابزارهای موج بری، قطعات مجتمع اپتیکی، وسایل ریزموج، حافظه‌های مغناطیسی با کارایی بسیار بالا، چرخاننده‌ها، جدا کننده‌ها، صافی‌های اپتیکی قابل تنظیم، و انتشار دهنده‌ها که همه در ناحیه ریزموج کار می‌کنند اشاره کرد [۱-۶]. ساختار بلوری گارنت ایتريوم آهن (YIG) دارای تقارن مکعبی مرکز حجمی (bcc)، و متعلق به گروه فضایی  $Ia\bar{3}d(O_h^{10})$  است [۵، ۶]. در این ساختار ۲۴ جایگاه دوازده-وجهی (c)، ۱۶ جایگاه هشت‌وجهی (a) و ۲۴ جایگاه چاروجهی (d) وجود دارند، که جایگاه‌های دوازده‌وجهی توسط یون ایتريوم و جایگاه‌های چار و هشت‌وجهی توسط یون‌های آهن اشغال شده‌اند، به طوریکه گشتاور مغناطیسی موثر جایگاه‌های a و d در دمای اتاق، جهت‌گیری پادموازی نسبت به یکدیگر

دارند [۷]. از آنجاکه یون ایتريوم در جایگاه دوازده‌وجهی غیرمغناطیسی است، ویژگی‌های مغناطیسی ساختار YIG ناشی از خواص مغناطیسی یون‌های آهن در جایگاه‌های چار و هشت‌وجهی است [۸]. تعداد کمی گزارش پیرامون خواص مغناطیسی Sm-YIG تهیه شده به روش‌های مختلف وجود دارد، که همگی بیانگر کاهش مغناطش اشباع با افزایش جانمایی  $Sm^{3+}$  است [۹-۱۲]. نانو مواد به روش‌های مختلفی تولید می‌شوند که از آن میان روش سل - ژل به دلیل دمای پایین انجام فرآیند، همگنی بالای فرآورده نهایی و توزیع مناسب اندازه ذرات در پژوهش حاضر استفاده شد. در این پژوهش کاتیون‌های ساماریوم جایگزین کاتیون‌های دیامغناطیسی ایتريوم در جایگاه دوازده‌وجهی ساختار گارنت ایتريوم آهن شدند. ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های تهیه شده با استفاده از طیف‌های XRD و FT-IR بررسی شد. ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها توسط دستگاه VSM مشخصه‌یابی شد.

\*نویسنده مسئول، تلفن: ۷-۳۴۴۵۷۱۷۴ (۰۶۱)، نمابر: ۳۴۴۳۵۲۸۸ (۰۶۱)، پست الکترونیکی: md.niyaifar@gmail.com

## روش ساخت

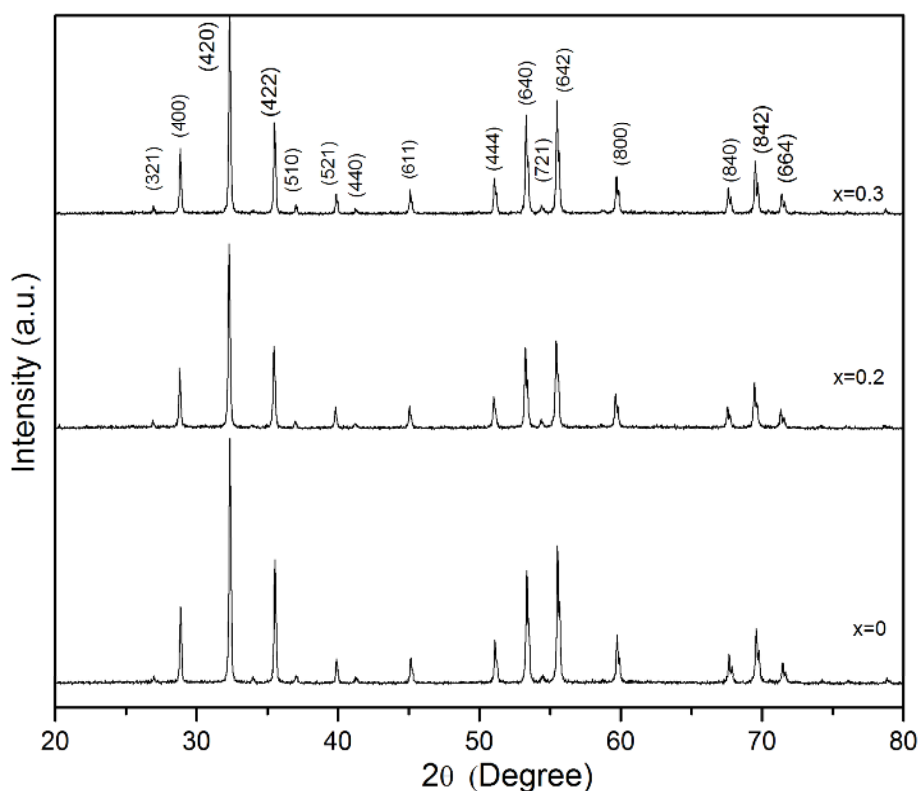
نانوذرات گارنت ایتريوم آهن جانشانی شده با ساماریوم به فرمول  $Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$  با  $x = 0, 0.2, 0.3$  به روش سل- ژل تهیه شدند. برای تهیه محلول نیم مولار، مواد اولیه شامل نمک های نیترات ایتريوم  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ، نیترات آهن  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  و نیترات ساماریوم  $Sm(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  طبق روابط عنصرسنجی در ۱۰۰ ml آب دو بار یون زدایی شده حل شدند. سپس محلول اسیدسیتریک  $C_3H_8O_7 \cdot H_2O$  به این محلول اضافه شد. نسبت محلول سیترات به نیترات ۱:۳ تنظیم شد. همه مواد از شرکت آلدیچ با خلوص بهتر از ۹۹/۹ درصد خریداری شده بودند. جهت دستیابی به pH=۲ آمونیاک به محلول اضافه شد. محلول نهایی در دمای  $85^\circ C$  گرمادهی شد تا سل تولید شده به ژل تبدیل شد. آنگاه ژل حاصل در دمای  $115^\circ C$  به مدت ۴۸ ساعت در گرمکن کاملاً خشک شد. در نهایت پودر خشک شده به منظور عملیات گرمادهی در دمای  $1000^\circ C$  به مدت ۳ ساعت در کوره قرار گرفت. الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه Rigaku 2013 تهیه شدند. ارتعاشات بین یون های اکسیژن و آهن در جایگاه های چار و هشت وجهی در گستره عدد موج  $150-700\text{ cm}^{-1}$  با

استفاده از طیف Far FT-IR مدل (Perkin spectrum 400 Elmer) بدست آمدند. منحنی های پسماند مغناطیسی نمونه ها توسط دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) ساخت شرکت Lake shore مدل ۷۴۰۰ بررسی شدند.

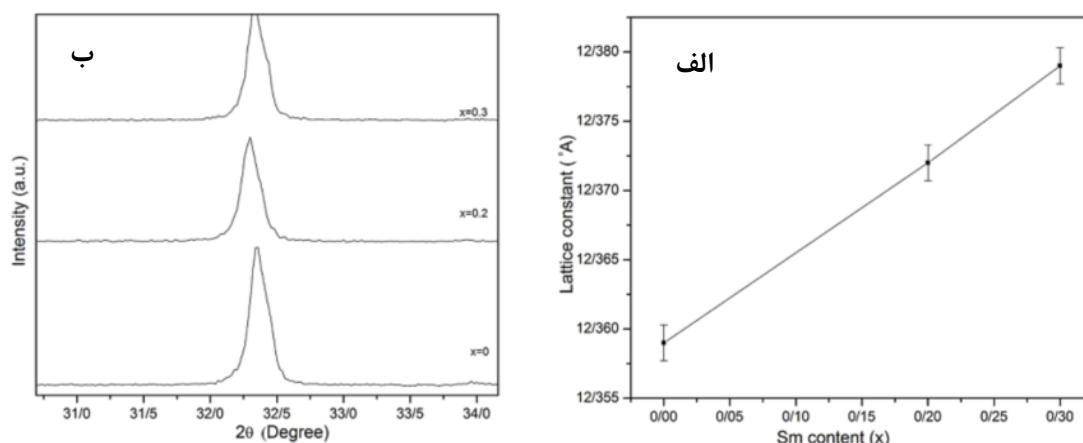
## بحث و بررسی

## مشخصه یابی ساختاری

الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات گارنت ایتريوم آهن جانشانی شده با ساماریوم  $Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$  با مقادیر جانشانی  $x = 0, 0.2, 0.3$  در شکل ۱ نشان داده شده است. همه الگوهای پراش با کارت استاندارد JPCDS ۰۳۳-۰۶۹۳ همخوانی داشته اند و تشکیل ساختار تک فاز گارنت برای هر سه نمونه را تأیید می کنند. میانگین اندازه بلورک ها با استفاده از رابطه دبای شرر حدود ۵۰ نانومتر محاسبه شد. تغییرات ثابت شبکه بر حسب میزان جانشانی در شکل ۲ نشان داده شده است. چنان که دیده می شود با جانشانی ساماریوم در ساختار گارنت ایتريوم آهن ثابت شبکه افزایش می یابد که این امر به دلیل بزرگتر بودن شعاع یونی  $Sm^{3+}$  ( $1.09\text{ \AA}$ ) در مقایسه با شعاع یونی  $Y^{3+}$  ( $1.016\text{ \AA}$ ) است [۱۳].



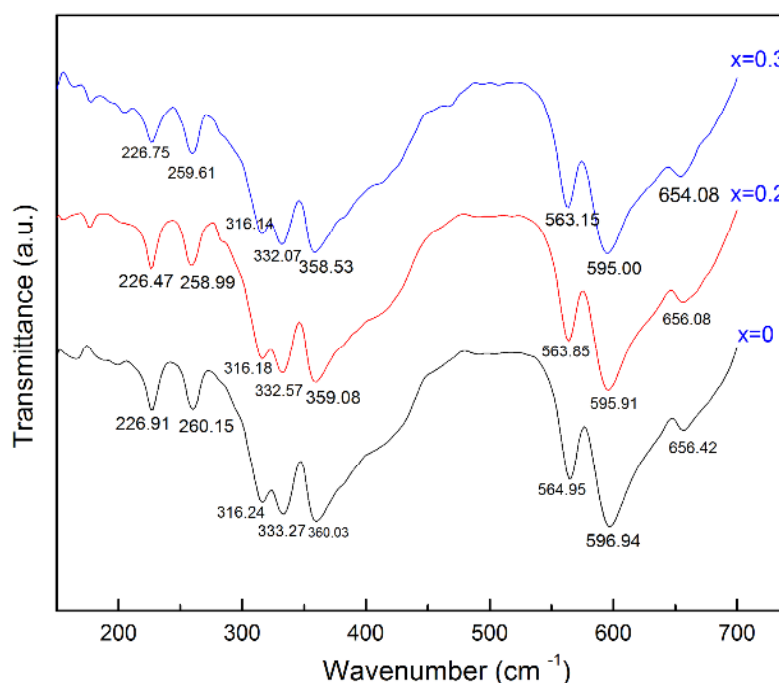
شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های  $Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$  با  $x = 0, 0.2, 0.3$



شکل ۲ الف) تغییرات ثابت شبکه و ب) بزرگنمایی قله اصلی الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های  $Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$  با میزان جانمایی ۰/۲، ۰/۳،  $x = ۰/۰$

سه مد انتقالی مربوط به کاتیون‌های جایگاه دوازده‌وجهی T و سه مد انتقالی کاتیون‌های هشت‌وجهی  $T_O$  است [۱۴-۱۶]. در پژوهش حاضر با توجه به محدودیت‌های اندازه‌گیری، نوارهای IR زیر  $228 cm^{-1}$  قابل ثبت نبودند.  $Y_3Fe_5O_{12}$  ( $x=0$ ) نوارهای موجود در  $596/42$ ،  $596/94$  و  $564/95 cm^{-1}$  مربوط به مد ارتعاشی  $\nu_3$  هستند، اما نوارهای مربوط به  $\nu_4$  با شدت کمتر در گستره  $370$  تا  $470 cm^{-1}$  دیده می‌شوند. نوار IR در  $360/۰۳ cm^{-1}$  را می‌توان به عنوان  $\nu_2$  در نظر گرفت.

شکل ۳ طیف تبدیل فوریه فروسرخ دور (Far FT-IR) نمونه‌های  $Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$  با  $x = ۰/۰$ ،  $۰/۲$ ،  $۰/۳$  را نشان می‌دهد. براساس نظریه گروه، ۱۷ مد ارتعاشی فعال در بیناب فروسرخ گارنت‌ها مورد انتظار است، که این ۱۷ مد IR شامل سه کششی نامتقارن جایگاه چاروجهی ( $\nu_3$ )، سه مد خمشی نامتقارن و یک مد خمشی متقارن ( $\nu_2$ )، دو مد چرخشی R جایگاه چاروجهی، دو مد انتقالی چاروجهی  $T_d$



شکل ۳ طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ دور نمونه‌های  $Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$  با  $x = ۰/۰$ ،  $۰/۲$ ،  $۰/۳$

در جایگاه چاروجهی ارتباط دارد و گوشه‌های به اشتراک گذاشته شده این جایگاه‌ها تغییر شکل داده و جایگاه‌های دوازده‌وجهی را تشکیل می‌دهند. در ساختار گارنت ایتريوم آهن جایگاه‌های چار و هشت‌وجهی توسط یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  و جایگاه دوازده‌وجهی توسط یون  $\text{Y}^{3+}$  اشغال می‌شود. در این پژوهش بعضی از یون‌های ایتريوم توسط یون‌های پارامغناطیسی ساماریوم ( $\mu = 0.84 \text{ Am}^2$ ) جانشانی شد. شکل ۴ الف منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌های  $\text{Y}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  را برای  $x = 0.3, 0.2, 0.1$  در دمای اتاق نشان می‌دهد. تغییرات مغناطش اشباع  $M_s$  نمونه‌ها با افزایش مقدار یون  $\text{Sm}^{3+}$  از  $x = 0$  تا  $x = 0.3$  کاهش یافته است. بر اساس نظریه نیل، گشتاورهای مغناطیسی یون‌های آهن در زیر شبکه‌های  $a$  و  $d$  نسبت به یکدیگر دارای نظم پاد فرومغناطیس هستند و در دمای اتاق گشتاورهای مغناطیسی دارای جهت‌گیری [۱۱۱] است، بنابراین مغناطش کل در ساختار YIG برابر است با [۱۷]:

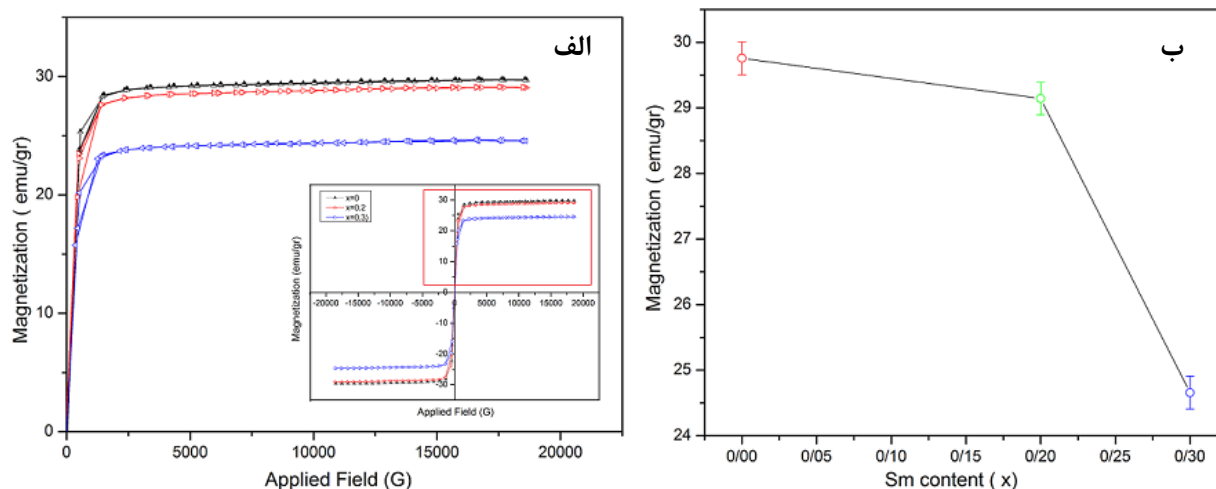
$M = |M_d - M_a| - M_c$  با توجه به حضور یون پارامغناطیسی  $\text{Sm}^{3+}$  در جایگاه دوازده‌وجهی، سه جایگاه مغناطیسی مورد بررسی خواهد بود. بر مبنای مطالعات قبلی در مورد گارنت‌های خاکی نادر سبک، گشتاور زیر شبکه دوازده‌وجهی که توسط یون  $\text{Sm}^{3+}$  اشغال شده است با برآیند گشتاورهای مغناطیسی یون آهن در زیر شبکه‌های  $a$  و  $d$  به صورت فرومغناطیسی جهت‌گیری می‌کند [۱۷]. لذا

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

نوار IR در  $333/27 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به مد  $\text{T}_0$  است اما برای نوارهای  $316/24$  و  $260/15 \text{ cm}^{-1}$  گزارشی وجود ندارد و نمی‌توان آنها را به مد R نسبت داد [۱۶]. شکل ۳ همچنین شدت جذب نوارهای ارتعاشی را نشان می‌دهد که دیده می‌شود برای همه نمونه‌ها شدت جذب نوارهای جایگاه چاروجهی بیشتر از نوارهای جایگاه هشت‌وجهی است. با توجه به نخستین قانون انتخاب، انتقال بین اوربیتال‌های  $d$  در جایگاهی که تقارن مرکزی دارد غیر ممکن است. از آنجاکه جایگاه چاروجهی دارای تقارن مرکزی کمتری نسبت به جایگاه هشت‌وجهی است، مشاهده شدت جذب بیشتر برای نوارهای جایگاه چاروجهی قابل انتظار است [۱۶]. با افزایش مقدار جانشانی  $\text{Sm}^{3+}$  دیده می‌شود که نوارها به سمت عدد موج‌های کمتر جابه‌جا شده‌اند. بیناب‌های IR برای همه نمونه‌ها یک جابه‌جایی در نوارهای جذب را نشان می‌دهد. تغییراتی که بر اثر جانشانی در بیناب‌های IR پدید می‌آید در حالت کلی عبارتند از: ایجاد نوار جدید، جابه‌جایی نوارها و جداسازی در جایگاهی که جانشانی صورت گرفته است و پهن‌شدگی و جابه‌جایی در جایگاه‌های دیگر [۱۶]. بنابراین جابه‌جایی و پهن‌شدگی دیده شده در بیناب IR این نمونه‌ها به دلیل جانشانی ساماریوم در جایگاه دوازده‌وجهی در ساختار گارنت ایتريوم آهن است.

#### مشخصه‌یابی مغناطیسی

شبکه بلوری گارنت ایتريوم آهن یک شبکه چندوجهی اکسیژن - فلز است که هر جایگاه چاروجهی با چهار یون آهن در جایگاه هشت‌وجهی و هر جایگاه هشت‌وجهی با شش یون آهن



شکل ۴ الف) تغییرات مغناطش اشباع و ب) منحنی‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های  $\text{Y}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  میزان جانشانی  $x = 0.3, 0.2, 0.1, 0$

- [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.
- [5] R.D. Sanchez., J. Rivas., P. Vaquero., M.A. Lopez-Quintela., D. Caeiro., "Particle size effects on magnetic properties of yttrium iron garnets prepared by a sol-gel method", Journal of magnetism and magnetic materials, 247 (2002) 92-98.
- [6] Shea L. E., McKittrick J., Lopez O. A., Sluzky E., "Synthesis of red-emitting, small particle size luminescent oxides using an optimized combustion process", Journal of the American Ceramic Society 79 (12) (1996) 3257-3265.
- [7] Menzer G., "Die kristall structure der granate", z. kristallogr 69 (1928) 300-396.
- [8] Bertaut F., Forrat F., comp. rend. 242-382 (1956).
- [9] Richrad Cunningham J., Elmer J.R., Anderson E., "Samarium Substitution in Yttrium Iron Garnet", Journal of Applied Physics 31 (1960) 5.
- [10] Geller S., Williams H. J., Sherwood R. C., Remeika J.P., Espinosa G.P., "Magnetic study of the lighter rare-earth ions in the iron garnts", Journal of Physical Review 131 (1963) .
- [11] Zhongjun Cheng., Hua Yang., "Synthesis and magnetic properties of  $Sm-Y_3 Fe_5 O_{12}$  nanopartiles", J.Science Direct.physica E. 39 (2007) 198-202.
- [12] Guo L., Yuan H., Huang Ke-Ke., "Hydrothermal Synthesis, characterization and magnetic properties of Rare Earth Garnet  $Sm_3 Fe_5 O_{12}$  and  $Eu_3 Fe_5 O_{12}$ ", Chemical Research in Chinese Universities, 27(2012) 715-719.
- [13] Caffarena V.R., Ogasawara T., Pinho M.S., Capitaneo J.L., "Samarium-Iron Garnet nanopowder obtained by Co-Precipitation", Latin American Applied Research 36 (2006) 137-140 .
- [14] Hofmeister A. M., Campbell K.R., "Infrared spectroscopy of yttrium aluminum, yttrium gallium and yttrium iron garnets", Journal of Applied Physics 72 (1992) 638-646.
- [15] Hofmeister A. M., "Infrared microspectroscopy. In H.J. Humecki, Ed., Practical Guide to Infrared Spectroscopy, 2nd ed", (1995) p. 377-416. Marcel Dekker, New York.
- [16] Hild E., Beregi E., "IR spectroscopic investigation of the garnet materials used in the microwave electronics", Chemical Engineering 30 (1986) 235-246.

در نتیجه جانمایی یون ساماریوم منجر به افزایش مغناطش اشباع می‌شود. اما باتوجه به شکل ۴ ب، با توزیع ساماریوم در ساختار گارنت ایتريوم آهن مغناطش اشباع کاهش می‌یابد، که این با نتایج حاصل از نظریه نیل همخوانی ندارد، دلیل این امر ناشی از کاهش برهم کنش ابرتبادلی بین دو جایگاه چار و هشت‌وجهی است. از آنجاکه شعاع یونی  $Sm^{+3}$  ( $1.09\text{\AA}$ ) بزرگتر از شعاع یونی  $Y^{+3}$  ( $1.016\text{\AA}$ ) است، با جانمایی ساماریوم در ساختار گارنت ایتريوم آهن، طول و زاویه پیوند  $Fe_a-O-Fe_d$  تغییر می‌کند. به‌دلیل تغییر شکل ریزساختار در زیر شبکه‌های a و d، دو نوع محیط شیمیایی متفاوت اطراف جایگاه‌های آهن در زیر شبکه‌های a و d ایجاد می‌شود و با افزایش توزیع  $Sm^{+3}$  گشتاور مغناطیسی موثر شکل گرفته توسط یون  $Fe^{+3}$  کاهش یافته و در نتیجه مغناطش اشباع ساختار کاهش می‌یابد. بدین ترتیب کاهش برهم‌کنش ابرتبادلی باعث کاهش مغناطش اشباع می‌شود [۱۸-۲۰].

#### برداشت

در این تحقیق جهت آماده‌سازی نمونه‌های  $x = 0.0, 0.2, 0.3$   $Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$  از روش سل ژل استفاده شد و تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس ساختار تک فاز گارنت نمونه‌ها را تایید کرد. میانگین اندازه بلورکها ۵۰ نانومتر برآورد شد. خواص ساختاری نمونه‌ها توسط تحلیل طیف‌های Far-FTIR بررسی شد. بررسی حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها نشان داد که مغناطش اشباع با افزایش میزان جانمایی کاهش می‌یابد که این کاهش با در نظر گرفتن نظریه نیل و کج‌شدگی اسپینی ناشی از کاهش برهم کنش ابرتبادلی توجیه شد.

#### مراجع

- [1] Ristic M., Nowik I., Popovic S., Felner I., Music S., "Influence of synthesis procedure on the YIG formation", Materials Letters 57 (2003) 2584-2590.
- [2] 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.
- [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.

- [19] Ristic M., Felner I., Nowik I., Popovic S., czako-Nagy I., Music S., "Ferritization of  $Y^{+3}$  and  $Nd^{+3}$  ions in the Solid State", Journal of Alloys and Compounds 308 (2000) 301-308.
- [20] Tze-Chern Mao., Jyh-Chen chen., "Influence of the addition of  $CeO_2$  on the microstructure and the magnetic properties of YIG ceramic", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 302 (2006) 74-81.
- [17] Zhongjun. Cheng, Hua. Yang, Lianxiang Yu., Wei Xu., "Saturation magnetic properties of  $Y_{3-x}Re_xFe_5O_{12}$  (Re: Gd, Dy, Nd, Sm and La) nanoparticles grown by sol-gel method", Journal of Mater Sci: Mater Electron 19 (2008) 442- 447.
- [18] 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.