

بررسی ساختاری و مغناطیسی نانوذرات گارنت ایتريوم آهن جانشانی شده با پراسیودیمیم

محمد نیایی فر^{۲*}، اسماء بهمنش^۱، احمد حسن پور^۲

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: ۹۵/۵/۳، نسخه نهایی: ۹۵/۸/۱۸)

چکیده: نانوذرات گارنت ایتريوم آهن با جانشانی پراسیودیمیم و ترکیب $\text{Pr}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ و میزان آلاش $0 \leq x \leq 0.4$ با استفاده از روش سل-ژل ساخته شدند. ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نمونه‌ها با دستگاه‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، مغناطش‌سنج ارتعاشی (VSM) و طیف‌سنج Far-FTIR مورد بررسی قرار گرفتند. تحلیل پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که با افزایش میزان جانشانی پراسیودیمیم (x) ثابت شبکه افزایش می‌یابد. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از رابطه‌ی دبی شرر در گستره‌ی ۵۵-۶۳ نانومتر محاسبه شد. همچنین نتایج حاصل از منحنی‌های پسماند نشان می‌دهد که مغناطش اشباع برای نمونه‌های $x \leq 0.2$ روندی افزایشی و برای $0.3 \leq x \leq 0.4$ روند کاهشی دارد. این رفتار بر اساس جانشانی یون پارامغناطیس Pr^{3+} در جایگاه دوازده‌وجهی، نظریه‌ی نیل و کچ‌شدگی اسپینی مورد بحث قرار گرفتند. تغییرات میدان ابر ریزمغناطیسی، جابه‌جایی ایزومری و پهنای شش‌تایی وابسته به یون‌های آهن در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی، با استفاده از بیناب‌سنج موسبائر (Spectroscopy Mössbauer) مورد بررسی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: سل ژل؛ گارنت ایتريوم آهن؛ پراسیودیمیم؛ مغناطیس‌سنج ارتعاشی؛ بیناب‌سنج موسبائر.

مقدمه

از زمان کشف گارنت‌های مغناطیسی، انگیزه‌های علمی و فنی زیادی برای بررسی آنها به وجود آمده‌اند. از جمله کاربردهای بسیار متنوع این مواد، می‌توان به استفاده آنها در وسایل میکروموج، حافظه‌های مغناطیسی نوری با کارایی‌های بسیار بالا، چرخنده‌ها و جداکننده‌ها اشاره کرد [۲، ۱]. گارنت ایتريوم آهن (YIG) ماده‌ای فرومغناطیسی با فرمول شیمیایی $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ است. ساختار بلوری آن پیچیده و دارای تقارن مکعبی مرکز حجمی است. هر سلول واحد آن شامل ۸ واحد فرمولی به صورت $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ است که در آن R عناصر خاکی نادر است. یون‌های R^{3+} به علت شعاع یونی بزرگ نمی‌توانند جایگاه‌های چهار وجهی (d) و هشت وجهی [a] را اشغال کنند بلکه جایگاه دوازده وجهی {c} را اشغال می‌کنند [۳]. توزیع

کاتیونی ساختار گارنت را می‌توان به صورت $\{\text{R}_3\}_c[\text{Fe}_2]_d(\text{Fe}_3)_a\text{O}_{12}$ نشان داد. در این ساختار هر جایگاه دوازده وجهی و هشت وجهی دو لبه‌ی مشترک با یک چهاروجهی، چهار لبه‌ی مشترک با یک هشت وجهی و چهار لبه با دیگر جایگاه‌های دوازده وجهی به اشتراک می‌گذارد. هر هشت وجهی نیز شش لبه و هر چهار وجهی دو لبه دوازده وجهی به اشتراک می‌گذارد. در صورتی که چهاروجهی و هشت‌وجهی فقط گوشه‌ها را به اشتراک می‌گذارند. دوازده وجهی چهار لبه با طول متفاوت دارد و چهاروجهی و هشت‌وجهی دو لبه با طول مختلف دارند. بنابراین مجموعه این جایگاه‌ها با طول لبه‌های متفاوت ساختار پیچیده‌ای را شکل می‌دهند. نمایی از این ساختار در شکل ۱ نشان داده شده است. یون‌های اکسیژن تحت تأثیر پیکربندی الکتریکی یون‌های محصور شده آهن قرار دارند که

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۷-۳۴۴۵۷۱۷۴ (۰۶۱)، نمابر: ۳۴۴۳۵۲۸۸ (۰۶۱)، پست الکترونیکی: md.niyaiar@gmail.com

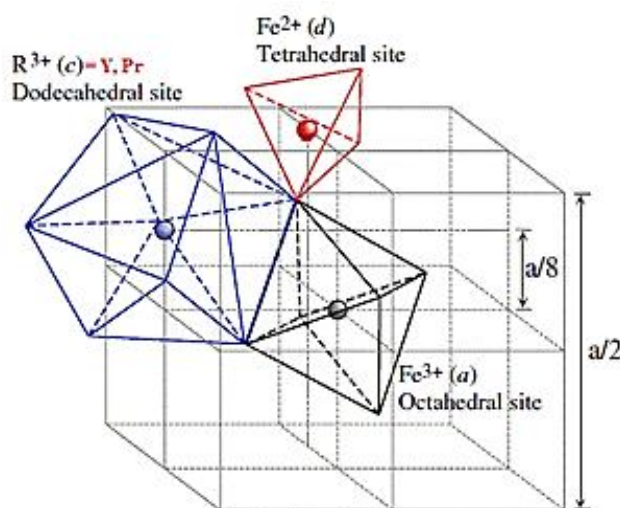
پراش پرتو ایکس، طیف سنج فروسرخ دور، مغناطش سنج ارتعاشی و بیناب سنج موسبائر بررسی شدند.

روش ساخت

در این کار از روش سل-ژل برای ساخت نانوذرات $\text{Pr}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ استفاده شد. مواد اولیه به کار رفته شامل نیترات ایتريوم $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، نیترات آهن $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ از شرکت مرک و نیترات پراسیودیمیم $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ محصول شرکت آلدريج با کمینه خلوص ۹۹ درصد بوده‌اند. با در نظر گرفتن مقدار بهینه‌ی نسبت اسید سیتريک به نیترات‌ها، مواد اولیه و اسید سیتريک در آب مقطر همزده شد و برای دستیابی به PH بهینه، محلول آمونیاک به آن اضافه شد. سل آماده شده در دمای 90°C به ژل تبدیل شد و در دمای 115°C گرما داده شد. سپس به مدت ۳ ساعت در دمای 100°C قرار داده شد. ساختار بلوری و فازيایی نمونه‌های ساخته شده با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD – SIEFRET: ID3003) بررسی شد. پیوندهای شیمیایی با استفاده از طیف‌سنج Far-FTIR (Perkin Elmer) مدل Spectrum 400 در گستره‌ی عدد موج $200\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفت. منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌های تک فاز نیز به وسیله‌ی مغناطیس‌سنج نوسانی (VSM) مدل 14INCH در میدان ۷۰۰۰- تا ۷۰۰۰۰ اورستد بدست آمد. طیف‌های موسبائر نمونه‌ها نیز با استفاده از بیناب سنج موسبائر مدل 1101 CM-Russia اندازه گیری شدند.

برهم کنش ابرتبادلی بین یون‌های آهن در جایگاه‌های مختلف را فراهم می‌کند [۴]. اساس ویژگی‌های مغناطیسی گارنت ایتريوم آهن ناشی از یون‌های مغناطیسی و یون‌های اکسیژن اطراف آنهاست. YIG شناخته شده‌ترین ترکیب در بین گارنت-های خاکی نادر است [۵] و از طریق جانشانی یک یون خاکی نادر در آن می‌توان ویژگی‌های مغناطیسی متفاوتی بدست آورد [۷،۶]. در این راستا پژوهش‌هایی در مورد رفتار مغناطیسی گارنت‌های خاکی نادر صورت گرفته که در آنها یک یون پارامغناطیس جایگزین یون خاکی نادر شده است [۸-۱۰].

پژوهش‌های محدودی در خصوص گارنت ایتريوم آهن جانشانی شده با پراسیودیمیم انجام شده است. در پژوهش‌های انجام شده توسط گومی، فیلم‌های گارنت $\text{Pr}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ با روش اسپاترینگ ساخته شدند [۱۱]. جیو و همکاران نیز گارنت‌های تک بلوری $\text{Pr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ را تهیه کرده و با بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نتیجه گرفتند که یون‌های پارامغناطیسی Pr^{3+} در جایگاه دوازده وجهی جهت‌گیری کاملاً موازی با برآیندگشتاور مغناطیسی آهن در جایگاه چهاروجهی و هشت‌وجهی دارند [۱۲]. ولی تاکنون پژوهشی در خصوص رفتار مغناطیسی نانوذرات گارنت $\text{Pr}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ انجام نشده است. در این پژوهش یون پارامغناطیسی Pr^{3+} وابسته به گروه عناصر خاکی نادر به جای یون دیا مغناطیسی Y^{3+} در ساختار گارنت ایتريوم آهن جانشانی شد. تغییرات ساختاری، شیمیایی و ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها و میدان‌های ابر ریز با آنالیز



شکل ۱. نمای از یک‌هشتم سلول واحد گارنت YIG. جایگاه‌های c، a و d به ترتیب مراکز دوازده‌وجهی، هشت‌وجهی و چهاروجهی را نشان می‌دهند.

بحث و بررسی

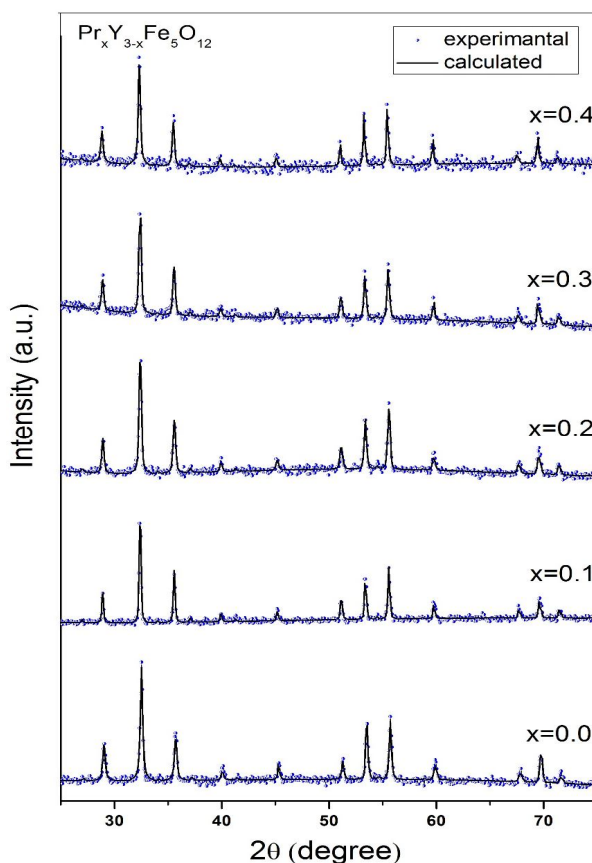
بررسی ساختاری

در شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب $\text{Pr}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ با مقادیر جانشانی $0 \leq x \leq 0.4$ نشان داده شد. آنالیز پراش پرتو ایکس، ساختار گارنت مکعبی را با گروه فضایی Ia-3d و با استفاده از کارت استاندارد (JPCDS ۰۳۳-۰۶۹۳) برای تمامی نمونه‌ها تایید می‌کند که هیچگونه فاز ناخالصی در الگوها مشاهده نمی‌شود. در شکل ۳ مشاهده می‌شود که ثابت شبکه نیز با افزایش میزان جانشانی پراسیودیمیم از $3.012 \text{ \AA}$ به $3.912 \text{ \AA}$ افزایش می‌یابد. افزایش ثابت شبکه را می‌توان به بزرگتر بودن شعاع یونی پراسیودیمیم ($1.13 \text{ \AA}$) در مقایسه با شعاع یونی ایتريوم ($0.89 \text{ \AA}$) نسبت داد که با پژوهش‌های صورت گرفته همخوانی دارد [۱۳]. مشاهده می‌شود که قله‌های پراش XRD با افزایش Pr به سمت زاویه‌های کوچکتر جابه‌جا می‌شود. این آرایش نشان دهنده‌ی نفوذ یون پراسیودیمیم جانشین شده در ساختار گارنت ایتريوم آهن است. در جدول ۱،

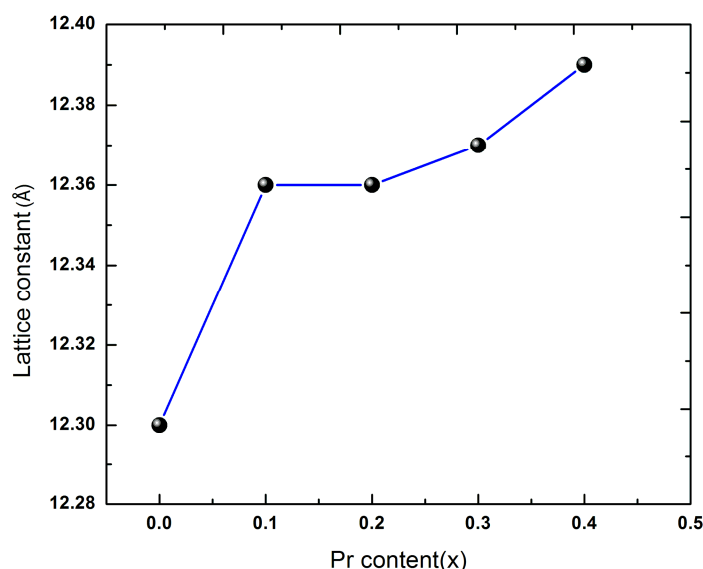
مقادیر اندازه‌ی بلورک با استفاده از رابطه‌ی (۱) و ثابت شبکه با استفاده از رابطه‌ی (۲) برای بزرگترین قله‌ی گارنت Pr_xY_3 با Fe_5O_{12} جانشانی (۰/۴ و ۰/۳ و ۰/۲ و ۰/۱ و ۰) گزارش شده است. اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از رابطه‌ی دبی - شرر در گستره‌ی ۵۵ تا ۶۳ نانومتر محاسبه شد از مقادیر گزارش شده در جدول پیداست که اندازه‌ی بلورک‌ها دارای مقادیر نزدیک به هم هستند و تغییرات چندانی در اندازه‌ی آنها دیده نمی‌شود. از آنجا که دما اصلی‌ترین فاکتور افزایش اندازه‌ی بلورک هاست، در شرایط دمایی یکسان تغییرات زیادی را مشاهده نمی‌کنیم [۱۴].

$$d = \frac{a/\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

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



شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات $\text{Pr}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ با مقادیر جانشانی $0 \leq x \leq 0.4$.



شکل ۳ تغییرات ثابت شبکه نانوذرات $\text{Pr}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ بر حسب تابعی از x .

جدول ۱ مقادیر اندازه بلورک و ثابت شبکه گارنت ایتريوم آهن جانشین شده با پراسیودیمیم.

مقادیر جانشانی پراسیودیمیم (x)	اندازه بلورک D (nm)	ثابت شبکه a (Å)
۰	۵۹٫۳۶	۱۲٫۳۰
۰٫۱	۶۳٫۹۲	۱۲٫۳۶
۰٫۲	۵۸٫۱۴	۱۲٫۳۶
۰٫۳	۵۵٫۲۳	۱۲٫۳۷
۰٫۴	۶۰٫۸۲	۱۲٫۳۹

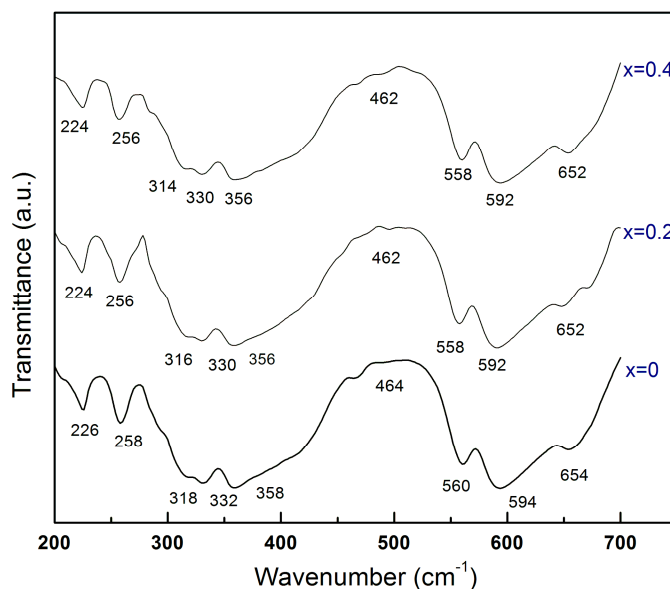
شکل ۴ بیناب‌های تبدیل فوریه فرو سرخ دور نانوذرات گارنت $\text{Pr}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ با مقادیر جانشانی $0 \leq x \leq 0.4$ اندازه‌گیری شده در بازه 200 تا 700 cm^{-1} را نمایش می‌دهد. بر اساس آنالیز فاکتور گروه، ۱۷ مد ارتعاشی در بیناب فرو سرخ گارنت‌ها مورد انتظار است که این مدها شامل سه مد کششی نامتقارن چهاروجهی (ν_3)، سه مد خمشی نامتقارن (ν_4)، یک مد خمشی متقارن ν_2 ، دو مد چرخشی ارتعاشی R چهار وجهی، دو مد انتقالی T چهاروجهی، سه مد انتقالی T_d وابسته به کاتیون‌های جایگاه دوازده‌وجهی و سه مد انتقالی T_0 وابسته به کاتیون‌های جایگاه هشت‌وجهی هستند [۱۵]. در این مقاله، با توجه به محدودیت‌های اندازه‌گیری، نوارهای جذب IR زیر 220 cm^{-1} ثبت نشد. سه مد خمشی مشاهده شده در 654 ، 594 و 560 cm^{-1} به مدهای ν_3 نسبت داده شدند، مدهای

ν_4 نیز در بازه‌ی 384 تا 467 cm^{-1} قابل مشاهده‌اند، نوار IR در محل 358 cm^{-1} را می‌توان به عنوان ν_2 در نظر گرفت. نوار موجود در محل 332 cm^{-1} وابسته به مد T_0 است. مد مشاهده شده در 226 cm^{-1} را می‌توان به یکی از مدهای انتقالی کاتیون‌های جایگاه چهاروجهی نسبت داد. شکل ۳ شدت جذب نوارهای ارتعاشی را نشان می‌دهد که برای تمامی نمونه‌ها شدت جذب نوارهای جایگاه چهاروجهی بیشتر از شدت جذب نوارهای جایگاه هشت‌وجهی است. با توجه به اولین قانون انتخاب، انتقال بین مدارهای d در جایگاهی که تقارن مرکزی دارد ناممکن است. با توجه به اینکه جایگاه چهاروجهی دارای تقارن مرکزی کمتری در مقایسه با جایگاه هشت‌وجهی است، مشاهده شدت جذب شدیدتر برای نوارهای جایگاه چهاروجهی قابل انتظار است [۱۶]. نوارهای IR برای نمونه‌های $0 \leq x \leq 0.4$ ، جابه‌جایی

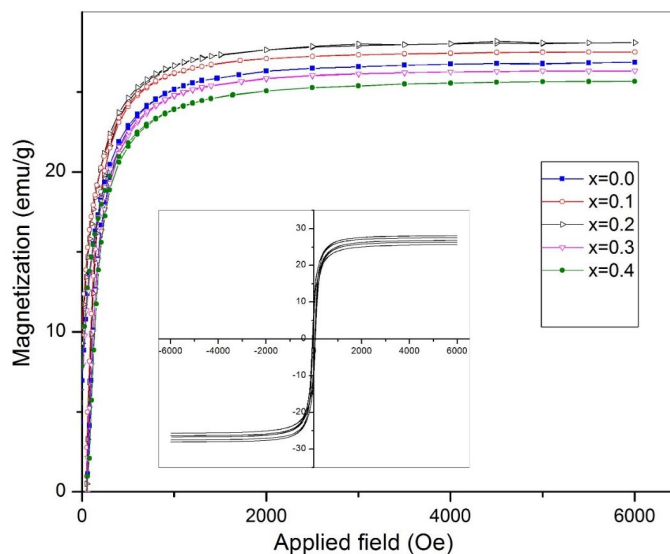
بررسی ویژگی‌های مغناطیسی

در شکل ۵، منحنی پسماند مغناطیسی نانوذرات گارنت $\text{Pr}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ با تغییر مقادیر جانشانی (۰/۴ و ۰/۳ و ۰/۲ و ۰/۱ و ۰) نشان داده شده است. همچنین نمودار تغییرات مغناطش اشباع نیز بر حسب افزایش مقادیر جانشانی در شکل ۶ نمایش داده شد. چنانکه در شکل مشاهده می‌شود مغناطش اشباع برای $x \leq 0.2$ روند افزایشی و برای $0.3 \leq x$ روند کاهشی دارد.

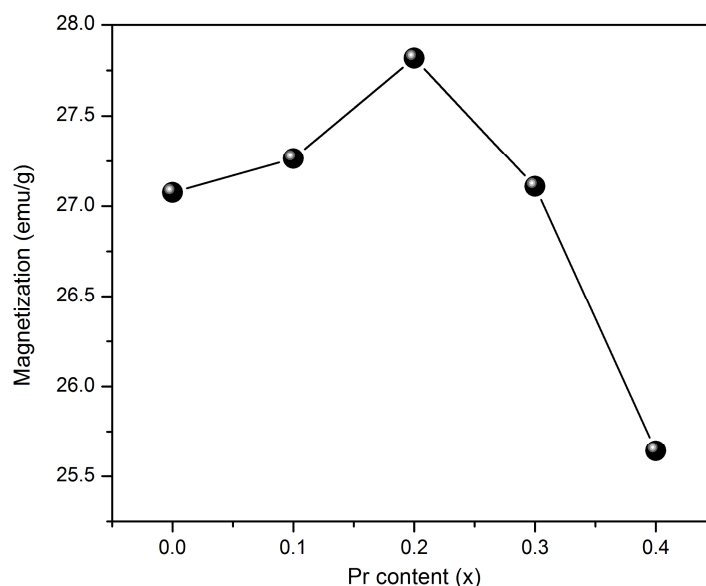
کوچکی را در نوارهای جذبی ν_a و ν_d نشان می‌دهند. که این تفاوت را می‌توان ناشی از اثر جانشانی کاتیون، در نوارهای جذبی دانست. عموماً با جانشانی کاتیون تغییراتی مانند شکل-گیری نوارهای جدید، جابه‌جایی و شکافتگی نوارها در جایگاه جانشانی شده رخ می‌دهد [۱۷]. بنابراین جابه‌جایی و پهن-شدگی در بیناب IR این نمونه‌ها به دلیل جانشانی پراسیودیمیم در جایگاه دوازده وجهی ساختار گارنت ایتريوم آهن است.



شکل ۴ الگوهای طیف فرو سرخ (FTIR) نانوذرات $\text{Pr}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ با مقادیر جانشانی $0 \leq x \leq 0.4$.



شکل ۵ حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های $\text{Pr}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ با مقادیر جانشانی $0 \leq x \leq 0.4$.



شکل ۶ منحنی تغییرات مغناطش با مقادیر جانشانی $0 \leq x \leq 0.4$.

مختلف است. به گونه‌ای که طول و زاویه‌ی پیوندهای Fe-O-Fe با جانشانی تغییر و بنابراین مغناطش اشباع تغییر می‌کند. با توجه به گزارش‌های قبلی، مقایسه‌ی گارنت‌های $R_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ که در آنها یون R^{3+} شعاع بزرگتری در مقایسه با Y^{3+} دارند (مانند La, Bi و Ce صرف‌نظر از نوع رفتار مغناطیسی آنها) نشان می‌دهد که مغناطش اشباع تا نمونه‌ی $x = 0.2$ افزایش یافته است.

برای مثال، لانتانیم همانند Y^{3+} یک یون دیامغناطیس است. بنابراین بر اساس ادعای نیل، مغناطش اشباع را نباید تغییر دهد. با این حال نتایج اندازه‌گیری‌های مغناطیسی، افزایش مغناطش اشباعی را با افزایش La^{3+} تا جانشانی $x = 0.2$ و سپس کاهش آن را برای نمونه‌های $x > 0.2$ نشان داد. چنانکه در ادامه خواهد آمد، این رفتار عجیب در La-YIG ناشی از ایجاد آشفتگی در زیرشبکه‌های a و d با درجات مختلف است. به گونه‌ای که طول و زاویه‌ی پیوندهای Fe-O-Fe با جانشانی تغییر و بنابراین مغناطش اشباع تغییر می‌کند. در این پژوهش آنها پیشنهاد کردند که به علت بزرگی شعاع یونی La^{3+} نسبت به Y^{3+} شش تایی‌های زیمن وابسته به جایگاه‌های a و d به دو زیرطیف (a_1, d_1) و (a_2, d_2) یعنی در مجموع چهار شش تایی، تقسیم می‌شوند.

بنابر نظریه نیل، ساختار YIG دارای نظم فری مغناطیس در دمای اتاق است که وابسته به توزیع یون‌ها در سه زیر شبکه a و d و c است. ۲۴ یون R^{3+} جایگاه دوازده وجهی را اشغال می‌کنند، ۱۶ یون آهن، جایگاه هشت وجهی و ۲۴ یون آهن، جایگاه چهاروجهی را اشغال می‌کنند. در سیستم YIG گشتاور مغناطیسی به علت وجود دو یون آهن مغناطیسی در جایگاه هشت وجهی و وجود سه یون آهن مغناطیسی در جایگاه چهاروجهی است که به صورت پاد موازی با هم جهت گیری می‌کنند و گشتاور مغناطیسی خالص ناشی از آهن در جایگاه چهاروجهی باقی می‌ماند. برهمکنش ابر تبادل $a-d$ باعث جهت گیری پاد موازی این دو جایگاه می‌شود [۱۸].

در این بررسی یون پارامغناطیس Pr^{3+} ($3/2 \mu_B$) جانشین یون دیا مغناطیس Y^{3+} در جایگاه دوازده وجهی می‌شود. گشتاور مغناطیسی کل Pr^{3+} به صورت موازی با برآیند گشتاور مغناطیسی آهن در جایگاه چهاروجهی، جهت گیری می‌کند که باعث افزایش مغناطش می‌شود [۱۹]. لذا افزایش مشاهده شده در مغناطش تا جانشانی $x = 0.2$ قابل انتظار است.

کاهش مغناطش برای نمونه‌های $0.3 \leq x \leq 0.4$ با نتایج حاصل از نظریه نیل همخوان نیست. دلیل کاهش مغناطش در Pr-YIG ایجاد آشفتگی در زیرشبکه‌های a و d با درجات

اعتقاد بر این است که جفت‌شدگی حاصل از زیر شبکه‌های ناآشفته a_1 و a_2 (همانند YIG) به صورت پادموازی است و نیز زیر شبکه‌های آشفته a_1 و a_2 بشکل پادموازی نسبت بهم جهت‌گیری می‌کنند. بنابراین گشتاور موثر مغناطیسی تولید شده به وسیله زیر شبکه‌های آشفته و ناآشفته به ترتیب با رابطه‌ی (۳) و (۴) بیان می‌شود.

$$|M_{a_1} - M_{d_1}| M_1 = \quad (3)$$

$$|M_{a_2} - M_{d_2}| M_2 = \quad (4)$$

در نهایت برآیند مغناطش کل حاصل جمع برداری M_1 و M_2 است. بنابراین با افزایش La^{3+} آشفته‌گی زیر شبکه‌های a_2 و a_1 افزایش و زاویه‌ی بین بردارهای M_1 و M_2 و بزرگی آن‌ها تغییر می‌کند (در جهت کاهش مغناطش کل). ورود پراسیودیمیم به ساختار نیز می‌تواند آشفته‌گی مشابه گارنت La-YIG ایجاد کند [۲۰-۲۱].

این نوع رفتار را می‌توان به تغییر برهمکنش ابرتبادلی نسبت داد. عموماً، تغییر برهم کنش ابرتبادلی به سه پارامتر (طول‌های Fe_a-O و Fe_d-O و زاویه‌ی Fe_a-O-Fe_d) بستگی دارد و جانشانی کاتیون باعث تغییر این پارامترها می‌شود. در این پژوهش یون Pr^{3+} جایگزین یون Y^{3+} در جایگاه دوازده وجهی می‌شوند؛ شعاع یونی ($1.13 \text{ \AA}$) Pr^{3+} بزرگتر از شعاع یونی ($0.89 \text{ \AA}$) Y^{3+} است، بنابراین کاهش مغناطش اشباع در $0.3 \leq x \leq 0.4$ نتیجه غلبه‌ی کاهش حاصل از کج‌شدگی اسپینی ناشی از تقسیم زیر شبکه‌ها بر افزایش پیش‌بینی شده مغناطش در نظریه نیل است. برای ساده‌سازی این رفتار پیچیده از مدل توزیع کاتیونی تصادفی^۲ (RCD) در آنالیز موسبائر استفاده استفاده شده است و شکافتگی زیر شبکه‌ها با دقت و جزئیات بیشتری نسبت به گزارش‌های قبلی ارائه می‌شود [۲۰].

بررسی بیناب سنج موسبائر

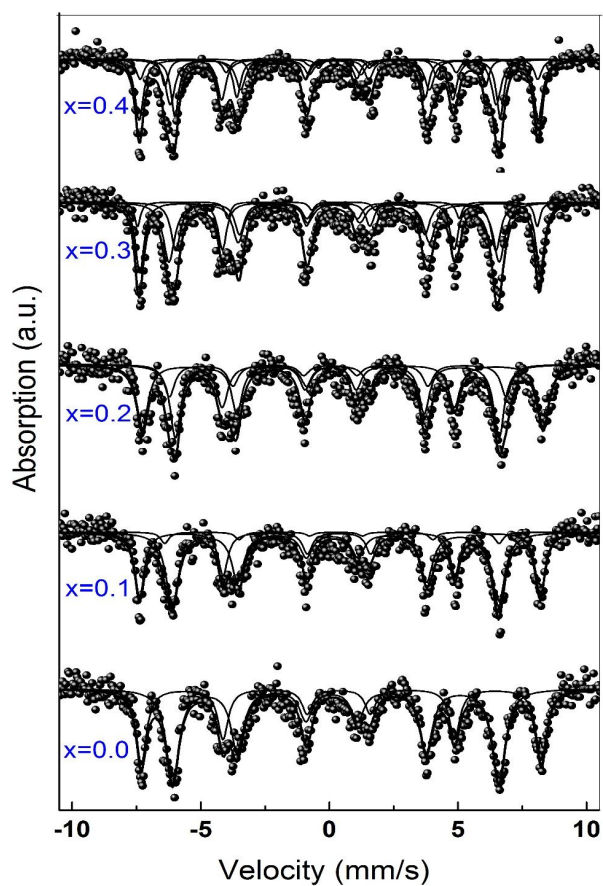
شکل ۷ الگوهای بدست آمده از طیف‌سنجی موسبائر نانوذرات گارنت $Pr_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ با نمونه‌های 0.1 و 0.2 و 0.3 و 0.4 در دمای اتاق را نشان می‌دهد. همچنین طیف نمونه $x = 0$ برای مشاهده‌ی بهتر شش تایی‌های آهن دو جایگاه چهاروجهی و هشت‌وجهی در شکل ۸ نمایش داده شده است. در این شکل نقاط، نشان‌دهنده‌ی طیف‌های تجربی^۳ و خط

ممتد^۴ حاصل برهم نهی طیف‌های تئوری است. در طیف موسبائر نمونه‌ی $x = 0$ ، کلیه طیف‌ها حاصل برهم نهی دو زیر طیف شش‌تایی مربوط به یون‌های آهن در جایگاه‌های چهاروجهی (d) و هشت‌وجهی (a) هستند. نتایج نشان می‌دهد که میدان ابرریز مغناطیسی^۵ (H_{hf}) برای زیر طیف شش تایی مربوط به یون‌های Fe^{3+} در جایگاه هشت‌وجهی بزرگ‌تر از میدان ابرریز Fe^{3+} در جایگاه چهاروجهی است که به دلیل اختلاف طول پیوند کووالانسی $Fe-O$ در جایگاه‌های d نسبت به مقدار وابسته به جایگاه a است [۲۲-۲۶]. طیف‌های موسبائر نمونه‌های جانشانی شده بر اساس مدل RCD بررسی شده‌اند و پارامترهای استخراج شده در جدول ۲ نشان داده شده است. بررسی داده‌های موسبائر یک افزایش اولیه را در میدان ابر ریز H_{hf} برای نمونه‌های $x \geq 0.2$ نشان می‌دهد. با توجه به مدل فوق، نمونه‌ی $x = 0.1$ با یک شش تایی وابسته به جایگاه a و دو شش تایی وابسته به جایگاه d آنالیز شده است. میدان ابرریز جایگاه‌های a و d برای نمونه‌ی $x = 0.1$ در مقایسه با نمونه $x = 0$ افزایش می‌یابد.

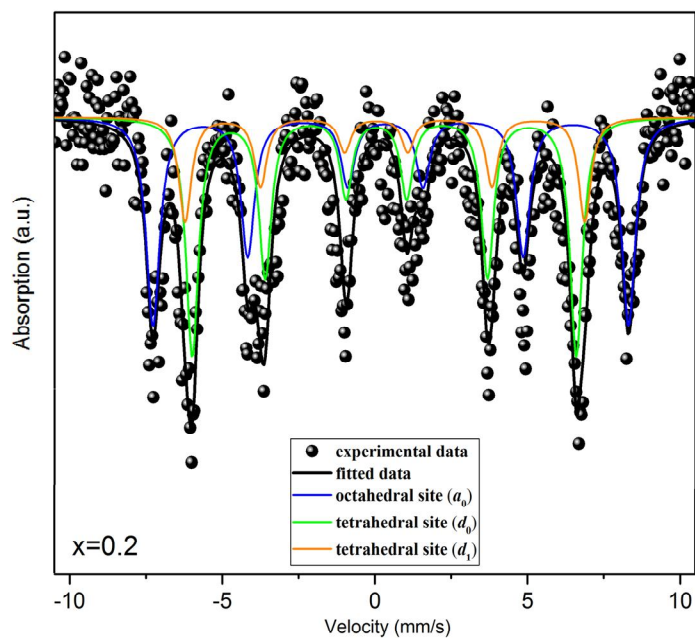
با توجه به آنالیز داده‌های موسبائر مشاهده می‌شود که برای کلیه نمونه‌ها جابه‌جایی ایزومری^۶ (IS) زیرطیف شش تایی مربوط به یون‌های Fe^{3+} در جایگاه هشت‌وجهی کمتر از مقادیر وابسته به آن در جایگاه چهار وجهی است. که به دلیل طول پیوندهای $Fe-O$ در جایگاه‌های d و a است. در حقیقت در یک پیوند یونی هم ارز، یون آهن غالباً آرایش الکترونی $3d^5 4s$ را نسبت به حالت معمولی با آرایش الکترونی $3d^5$ دارد (δ) پارامتر اندازه‌گیری مقدار یونی شدن ترکیب است). بنابراین با در نظر گرفتن مقدار هم ارزی بیشتر در جایگاه چهاروجهی (که باعث چگالی الکترونی بیشتر در هسته‌ها می‌شود)، جابه‌جایی ایزومری بزرگتر مشاهده شده در جایگاه هشت وجهی قابل درک خواهد بود [۲۷، ۲۸]. جابه‌جایی ایزومری جایگاه‌های a و d برای تمامی نمونه‌ها با افزایش جانشانی یون Pr^{3+} افزایش می‌یابد. از آنجا که طول پیوند Fe-O با افزایش جانشانی Pr^{3+} افزایش می‌یابد. در نتیجه افزایش مشاهده شده جابه‌جایی ایزومری در جایگاه‌های a و d بستگی به تعداد الکترون‌های $4s$ و تغییر طول پیوند Fe-O دارد.

4- Fitted data
5- Magnetic hyperfine field
6- Isomer shift

2- Random cation distribution
3- Experimental data



شکل ۷ الگوهای موسباتر نمونه‌های $\text{Pr}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ با مقادیر جانشانی $x = (0/0 - 0/4)$.



شکل ۸ الگوهای موسباتر نمونه $x = 0/2$.

جدول ۲ پارامترهای میدان ابر ریز موسباتر $\text{Pr}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ با مقادیر جانشانی $x = (0.0-0.4)$ در جایگاه چهاروجهی و هشت وجهی.

Area (%)	H_{hf} (T)	QS(mm/s)	IS(mm/s)	site	$\text{Pr}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
۳۹٫۷۱	۴۸٫۳۰	-۰٫۰۹	۰٫۴۱۶	a_0	$x = 0$
۶۰٫۲۹	۳۹٫۴۰	-۰٫۱۵	۰٫۱۷۰	d_0	
۳۸٫۱۳	۴۸٫۳۷	-۰٫۰۳	۰٫۴۲۵	a_0	$x = 0.1$
۵۶٫۱۸	۳۹٫۴۰	-۰٫۱۲	۰٫۱۷۱	d_0	
۵٫۶۹	۴۰٫۳۷	-۰٫۱۶	۰٫۱۸۰	d_1	
۳۹٫۷۴	۴۸٫۴۳	-۰٫۱۷	۰٫۴۳۳	a_0	$x = 0.2$
۴۱٫۸۸	۳۹٫۲۷	-۰٫۲۵	۰٫۱۷۵	d_0	
۱۸٫۳۹	۴۰٫۶۶	-۰٫۲۸	۰٫۱۸۶	d_1	
۳۲٫۲۳	۴۸٫۳۵	-۰٫۰۶	۰٫۴۱۰	a_0	$x = 0.3$
۷٫۴۶	۴۸٫۲۶	۰٫۰۱	۰٫۴۳۰	a_1	
۳۵٫۹۳	۳۹٫۸۸	-۰٫۰۸	۰٫۱۷۰	d_0	
۲۴٫۳۷	۳۸٫۶۶	-۰٫۰۳	۰٫۱۸۵	d_1	
۳۰٫۲۶	۴۸٫۱۹	-۰٫۰۵	۰٫۴۰۱	a_0	$x = 0.4$
۸٫۹۴	۴۸٫۰۲	۰٫۰۹	۰٫۴۳۵	a_1	
۲۵٫۰۹	۳۹٫۳۷	۰٫۰۶	۰٫۱۸۷	d_0	
۲۵٫۲۸	۳۹٫۲۸	-۰٫۲۵	۰٫۱۹۳	d_1	
۱۰٫۴۳	۳۸٫۷۲	۰٫۷۲	۰٫۲۰۶	d_2	

برداشت

در این پژوهش برای آماده سازی نانوذرات گارنت $\text{Pr}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ با مقادیر جانشانی $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ و از روش سل ژل استفاده شد و بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس ساختار تک فاز گارنت نمونه ها را تایید کرد. میانگین اندازه بلورک با افزایش جانشانی پراسیودیمیم از ۵۵ تا ۶۳ نانومتر برآورد شد. پیوندهای شیمیایی نمونه ها با استفاده از آنالیز Far-FTIR مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی حلقه های پسماند مغناطیسی نمونه ها نشان داد که مغناطش اشباع با افزایش میزان جانشانی برای $x \leq 0.2$ روند افزایشی و برای $0.3 \leq x \leq 0.4$ روند کاهشی دارد. این رفتار بر اساس جانشانی یون پارامغناطیس Pr^{3+} در جایگاه دوازده وجهی، توزیع کاتیونی نیل و کج شدگی اسپینی ناشی از تقسیم زیر شبکه ها توجیه شد.

اثر جانشانی پراسیودیمیم در پارامترهای میدان ابرریز مغناطیسی، جابه جایی ایزومری مربوط به یون های آهن در هر دو جایگاه، با بیناب سنج موسباتر بررسی شد. بر اساس نتایج بدست آمده از الگوهای موسباتر، افزایش اولیه H_{hf} را برای نمونه های $x \geq 0.2$ را نشان می دهد. برای کلیه نمونه ها جابه-

جایی ایزومری (I_5) زیرطیف شش تایی مربوط به یون های Fe^{3+} در جایگاه هشت وجهی کمتر از مقادیر وابسته به آن در جایگاه چهار وجهی است.

مراجع

- [1] Kum J. S., Kim S. J., Shim I. B., Kim Ch. S., "Magnetic properties of Ce substituted yttrium iron garnet ferrite powders fabricated using a sol-gel method", Journal of Magnetism and magnetic Materials 272-276 (2004) 2227-2229.
- [2] Yang J. H., Zhang X. J., "Quantum Theory of the magneto-optical effect of Ce-substituted yttrium iron", Physical Review B 50 (1994) 13428-13434.
- [3] Geller M., Gilleo A., "The crystal structure and ferrimagnetism of YIG", The Journal of Physical and chemistry of solids 3 (1957) 30-36.
- [4] Cheng Z., Cui Y., Yang H., Chen Y., "Effect of lanthanum ions on magnetic properties of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles", Journal of Nanoparticle Research 11 (2009) 1185-1192.
- [5] Vaquero P., López-Quintela M. A., "Influence of complexing agents and pH on yttrium-iron garnet synthesized by the sol-gel method", Chemistry of Materials 9 (1997) 2836-2841.

- used in the microwave electronics", Chemical Engineering 30 (1986) 235–246.
- [18] Lataifeh M. S., Mahmood S., Thomas M. F., "Mössbauer spectroscopy study of substituted rare-earth iron garnets at low temperature ", Journal of Physica B Condensed Matter 321 (2002) 143-148.
- [19] Guo L., Yuan L., Peng W., "Synthesis and ferrimagnetic behaviour of Mn doped rare earth iron garnets ", Chemical Research in Chinese Universities 28 (2012) 391-394.
- [20] 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.
- [21] Niyafar M., Khalafi N., Hasanpour A., "Influence of Cerium Substitution on The Microstructure and Magnetic Properties of Yttrium Iron Garnet, Prepared via Sol-Gel Method", Iranian journal of crystallography and mineralogy 21 (2013) 183-190.
- [22] Cheng Z., Cui Y., Yang H., Chen Y., "Effect of lanthanum ions on magnetic properties of $Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles", Journal of Nanoparticle Research 11 (2009) 1185–1192.
- [23] Waerenborgh J. C., Rojas D. P., Shaula A. L., "Defect formation in $Gd_3Fe_5O_{12}$ -based garnets: a Mössbauer spectroscopy study", Materials Letters 58 (2004) 3432–3436.
- [24] Lataifeh M.S., Lehlooh A. D. "Mossbauer spectroscopy study of substituted yttrium iron garnets", Solid State Communications 9 (1996) 805–807.
- [25] Hanna S., Heberle S.J., Perlow G.J., Preston R.S., Vinsent D.H., "Polarized Spectra and Hyperfine Structure in Fe^{57} ", Physical Review Letters 4 (1960) 177–180.
- [26] Preston R.S., Hanna S., Heberle S.J., "Mössbauer Effect in Metallic Iron", Physical Review 128 (1962) 2207–2218.
- [27] Watson R.E., Freeman A.J., "Origin of Effective Fields in Magnetic Materials", Physical Review 123 (1961) 2027–2047.
- [28] Walker L.R., Wertheim G.K., Jaccarino V., "Interpretation of the Fe^{57} Isomer Shift", Physical Review Letters 6 (1961) 98–101.
- [6] Cheng Z. J., Yang H., "Synthesis and magnetic properties of $Sm-Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles ", Physica E 39(2007) 198–202.
- [7] Özgür Ü., Alivov Ya. I., and Morkoç H., "Microwave ferrites, Part 1: Fundamental properties ", Journal of Materials Science: Mater. Electron. 20 (2009) 789-834.
- [8] K. Sadhana, S. R. Murthy, K. Praveena, "Effect of Sm^{3+} on dielectric and magnetic properties of $Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles.", Journal of Materials Science: Materials in Electronics 25 (2014) 5130-5136.
- [9] Cheng Z., Yang H., "Magnetic properties of $Nd-Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles", Journal of Material Science, Mater Electron, 18 (2007) 1065–1069.
- [10] Y.G. Chukalki, "Effect of alloying by gadolinium on the magnetic properties of irradiation-amorphized oxides of the $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ system", The Physics of Metals and Metallography 113 (2012) 349-355.
- [11] Gomi M., Toyoshima H., "Magneto-optical enhancement in sputtered epitaxial films of praseodymium-substituted yttrium iron garnet", Journal of Applied Physics 82 (1997) 1359-1362.
- [12] Guo L, Huang K, Chen Y., "Mild hydrothermal synthesis and ferrimagnetism of $Pr_3Fe_5O_{12}$ and $Nd_3Fe_5O_{12}$ garnets", Journal of Solid State Chemistry, 184:1048-1053.
- [13] Espinosa G. P., "Crystal chemical study of the rare-earth iron garnets", Journal of Chemical Physics 37 (1962)2344–2347.
- [14] Cheng Z., Yang H., Yu L., Xu W., "Saturation magnetic properties of $Y_{3-x}Re_xFe_5O_{12}$ (Re: Gd, Dy, Nd, Sm and La) nanoparticles grown by a sol-gel method", Journal of Materials Science: Materials in Electronics 19 (2008) 442–447.
- [15] 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.
- [16] Al-Thabaiti Sh. A., "Synthesis and characterization of a new cobalt polymeric spinels", Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara B 49 (2003) 5–14.
- [17] Beregi E., Period E., Polytech H., "IR spectroscopic investigation of the garnet materials