



## اثر جانشانی آلومینیوم بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات گارنت ایتریوم آهن تهییه شده به روش سل-ژل

الهام مدملیل<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: ۹۴/۹/۸، نسخه نهایی: ۹۴/۱۱/۳)

چکیده: در این پژوهش، نانوذرات گارنت ایتریوم آهن جانشانی شده با آلومینیوم با ترکیب  $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$  و مقادیر جانشانی ( $x = 0, 0.2, 0.4$ ) به روش سل-ژل تهییه شدند. تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) ساختار تک فاز گارنت را در همه نمونه‌ها تایید کرد. با استفاده از آنالیزهای FT-IR و Far-FTIR پیوندهای شیمیایی و فاز تشکیل گارنت نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. توزیع کاتیونی، میدان فوق ریزمغناطیسی، جایه‌جایی ایزومری و پهنانی شش تایی مربوط به یون‌های آهن در جایگاه‌های چهاروجهی و هشتوجهی برای این نمونه‌ها، با استفاده از بیناب سنج موسبائی (Mössbauer Spectroscopy) محاسبه شد. چرخه‌های پسماند به دست آمده از مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) نشان‌دهنده کاهش مغناطیش اشباع با افزایش غلظت یون آلومینیوم است. این تغییرات با استفاده از نظریه‌ی نیل، کاهش برهمکنش ابرتبدالی بین یون‌های آهن در جایگاه‌های چهاروجهی و هشتوجهی، و کج-شدگی اسپینی ایجاد شده در جایگاه هشتوجهی توضیح داده شد. همچنین تغییرات پارامتر میدان فوق ریزمغناطیسی، تایید کننده نتایج بدست آمده از تحلیل چرخه‌های پسماند مغناطیسی است.

**واژه‌های کلیدی:** سل-ژل؛ گارنت ایتریوم آهن؛ آلومینیوم؛ بیناب سنج موسبائی؛ مغناطیس سنج ارتعاشی.

نوع حوزه‌های جایی، از این مواد بهره می‌جویند [۵، ۶]. ساختار بلوری گارنت ایتریوم آهن (YIG) دارای تقارن مکعبی مرکز حجمی (bcc) و به گروه فضایی ( $Ia\bar{3}dO_h^{1+}$ ) وابسته است. در این ساختار ۲۴ جایگاه دوازده وجهی [c]، ۱۶ جایگاه هشت وجهی [a]، و ۲۴ جایگاه چهاروجهی (d) وجود دارد که جایگاه‌های دوازده وجهی با یون ایتریوم و جایگاه‌های چهاروجهی و هشت وجهی با یون‌های آهن اشغال شده‌اند به طوریکه گشتاورهای مغناطیسی جایگاه‌های a و d به شکل پادموازی نسبت به یکدیگر جهت‌گیری می‌کنند [۷]. با توجه به اینکه ویژگی‌های مغناطیسی در YIG ناشی از یون‌های آهن در جایگاه‌های چهاروجهی و هشتوجهی است،

**مقدمه**  
در سال‌های اخیر نانوذرات مغناطیسی گارنت ایتریوم آهن و ایتریوم آهن آلایش شده با عناصر مختلف به دلیل داشتن خواص مغناطیسی، اپتیکی و الکترونیکی، سیار مورد توجه بوده‌اند. از کاربردهای متنوع این نانوذرات می‌توان به استفاده از آنها در ابزارهای موج بری ناوارون قطعات مجتمع اپتیکی، وسایل میکروموج، حافظه‌های مغناطیسی نوری با کارایی‌های بسیار بالا، چرخندها و جداکننده‌ها اشاره کرد [۴-۱۱]. استفاده از گارنت‌ها تنها به موارد بالا محدود نمی‌شود بلکه حوزه‌های دیگری همچون فیلترهای نوری کوکبزیر، و زیراتورها که همه در ناحیه‌ی میکروموج کار می‌کنند و نیز حافظه‌های رقمی از

محلول سیترات با نیترات با نسبت ۱:۳ تنظیم شدند. همه مواد از شرکت آلدریچ با کمینه خلوص ۹۹.۹ درصد خردباری شده بودند. محلول حاصل با همزن مغناطیسی به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد سپس برای دستیابی به  $\text{pH} = ۲$  آمونیاک به آن اضافه شد. محلول نهایی در دمای  $۸۵^{\circ}\text{C}$  حرارت داده شد تا سل تولید شده به ژل تبدیل شود. سپس ژل به دست آمده در دمای  $۱۱۵^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴۸ ساعت در آون کاملاً خشک شد. در نهایت پودر خشک شده به منظور گرمادهی، در دمای  $۸۵^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت در کوره قرار گرفت. الگوهای پراش پرتو ایکس<sup>۳</sup> (XRD) با استفاده از Seifert 3003 تهیه شدند. منحنی‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها به‌وسیله‌ی یک Lake Shore Magnetometer<sup>۴</sup> (VSM) ساخت شرکت (VSM) مدل ۷۴۰۰ بررسی قرار گرفتند. همچنین با استفاده از بیناب‌سنج موسبائر مدل CM- Russia ۱۱۰۱ طیف‌های موسبائر نمونه‌ها اندازه‌گیری شدند. پیوندهای شیمیایی نانوذرات در گستره‌ی عددی موج  $\text{cm}^{-1}$  در  $۴۰۰-۴۰۰۰$  در دمای اتاق به‌وسیله‌ی FT-IR (Perkin Elmer BXII) مدل ۱۸۵۲۵۶ و پیوندهای موجود در گستره‌ی عدد موج  $\text{cm}^{-1}$  در  $۷۰۰-۱۵۰$  با استفاده از Far-FTIR (Perkin Elmer) Spectrum 400 مدل اندازه‌گیری شدند.

#### بحث و بررسی بررسی ساختاری

الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات گارنت ایتریوم آهن جانشانی شده با آلمینیوم  $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$  با مقادیر جانشانی ( $x = ۰.۰۴, ۰.۰۶, ۰.۰۸, ۰.۱۰$ ) در شکل ۱ آورده شده‌اند. همه‌ی الگوهای پراش با کارت استاندارد (JPCDS ۰۳۳-۰۶۹۳) همخوانی داشته‌اند و تشکیل ساختار تک فاز گارنت برای هر سه نمونه را تایید می‌کنند. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از رابطه‌ی دبای شر در گستره‌ی  $۱۹-۲۶$  نانومتر محاسبه شد. تغییرات ثابت شبکه در شکل ۲ نشان داده شده است. به طوری که دیده می‌شود با جانشانی آلمینیوم در این ترکیب، ثابت شبکه کاهش می‌یابد که این کاهش به دلیل کوچکتر بودن شعاع یونی  $\text{Fe}^{3+}$  ( $A_{\text{Fe}}^{3+} = ۰.۰۵$ ) در مقایسه با شعاع یونی  $\text{Al}^{3+}$  ( $A_{\text{Al}}^{3+} = ۰.۰۶$ ) است [۱۰, ۹].

3- X-ray diffraction  
4- Vibration sample magnetometer

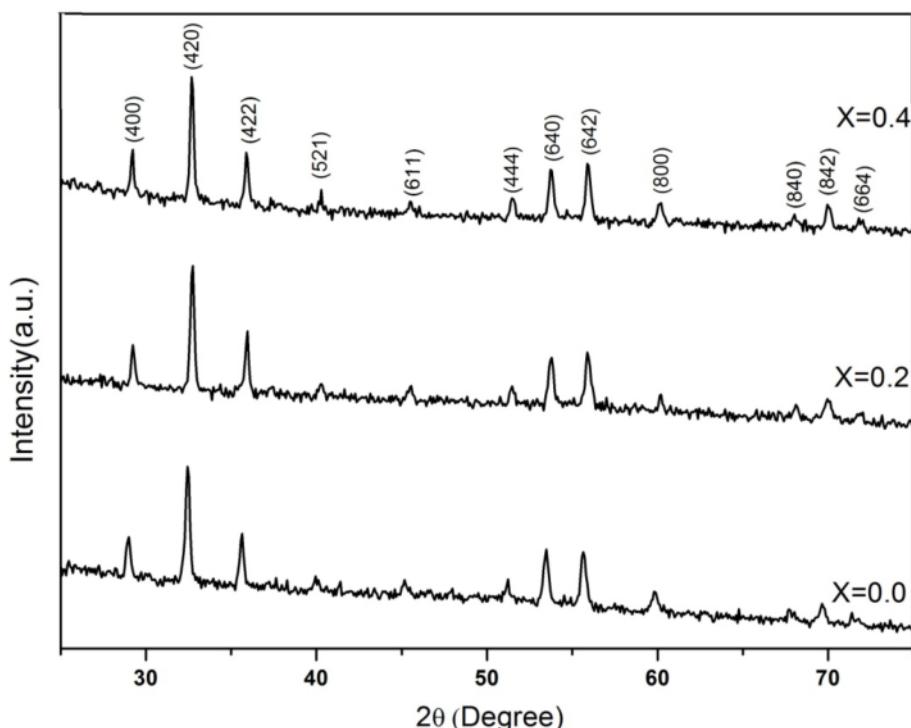
با جایگزین کردن کاتیون‌هایی با خواص مغناطیسی متفاوت می‌توان به قابلیت‌های جدیدی از این ماده دست یافت. در این میان جانشانی عنصر آلمینیوم به علت اثر پهنه‌ی نوار باریک و اتلاف پراکندگی پایین، در ساخت فیلترهای ماکروویو بسیار پرکاربرد است [۸]. کیم<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۳ با جانشانی  $\text{Al}^{3+}$  در ساختار YIG مشاهده کردند که با افزایش غلظت آلمینیوم، مغناطش اشباع روند کاهشی دارد که این رفتار را به جانشانی یون دیامغناطیسی  $\text{Al}^{3+}$  به جای یون مغناطیسی  $\text{Fe}^{3+}$  نسبت دادند [۹]. در همخوانی با پژوهش‌های انجام شده، آزادی مطلق و همکاران در سال ۲۰۰۹ گارنت  $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$  را به روش مکانوشیمیایی تهیه کردند و با بررسی رفتار مغناطیسی و خواص ساختاری آن به این نتیجه دست یافتند که مغناطش اشباع و دمای کوری نمونه‌ها، با افزایش غلظت آلمینیوم کاهش می‌یابد [۱۰]. امروزه با وجود روش‌های مختلف ساخت نانوماد، انتخاب یک روش مناسب جهت بهینه کردن خواص مغناطیسی دارای اهمیت است. در این پژوهش، از روش سل-ژل به منظور ایجاد همگنی بالای محصول نهایی، توزیع مناسب در اندازه‌ی ذرات و کاهش مدت استفاده شده است. همچنین با توجه به قابلیت‌های بیناب‌سنج موسبائر<sup>۲</sup> در تعیین دقیق توزیع کاتیونی در جایگاه‌های مختلف، رفتار مغناطیسی Al-YIG با استفاده از داده‌های موسبائر مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از آنالیزهای FT-IR و Far-FTIR نیز مدهای ارتعاشی در بیناب فروسرخ گارنت و ارتعاشات بین اکسیژن و کاتیون‌های موجود در جایگاه‌های چهاروجهی و هشتوجهی نمونه‌ها، مورد بررسی قرار گرفته است.

#### روش ساخت

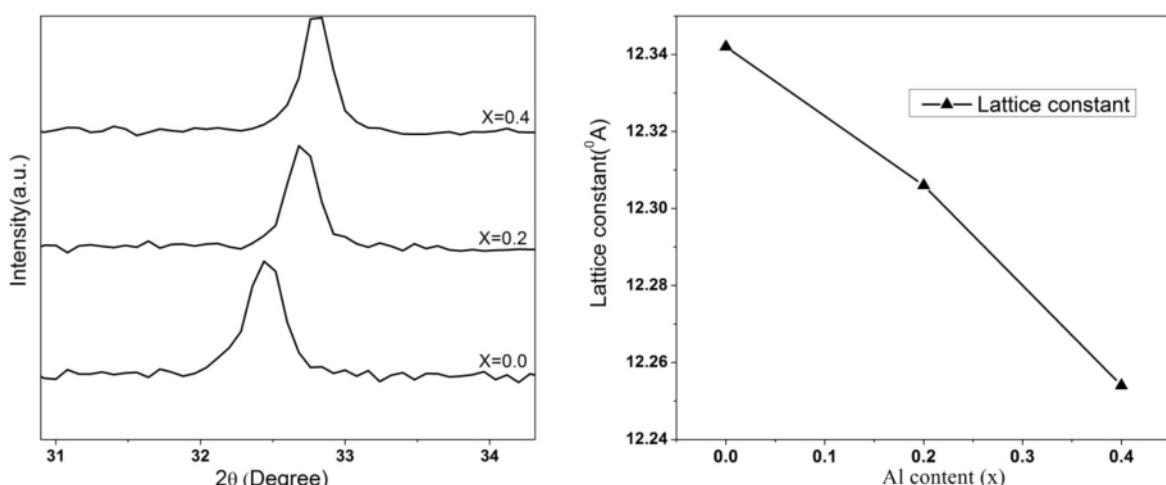
نانوذرات گارنت ایتریوم آهن جانشانی شده با آلمینیوم با ترکیب  $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$  و مقادیر جانشانی ( $x = ۰.۰۶, ۰.۰۸, ۰.۱۰$ ) به روش سل-ژل تهیه شدند. برای تهیه محلول نیم مولار، مواد اولیه شامل نمک‌های نیترات ایتریوم  $\text{NO}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، نیترات آهن  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  و نیترات آلمینیوم  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ۱۰۰ ml آب یون‌زدایی شده حل شدند. سپس محلول اسیدسیتریک  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  به این محلول اضافه شده و

1- Kim

2- Mossbauer spectroscopy



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های  $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$  با میزان جانشانی ( $x = 0.0, 0.2, 0.4$ )



شکل ۲ تغییرات ثابت شبکه و الگوهای پراش پرتو ایکس در بازه‌ی ۳۱–۳۴ درجه‌ی نمونه‌های  $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$  بر حسب میزان جانشانی ( $x = 0.0, 0.2, 0.4$ )

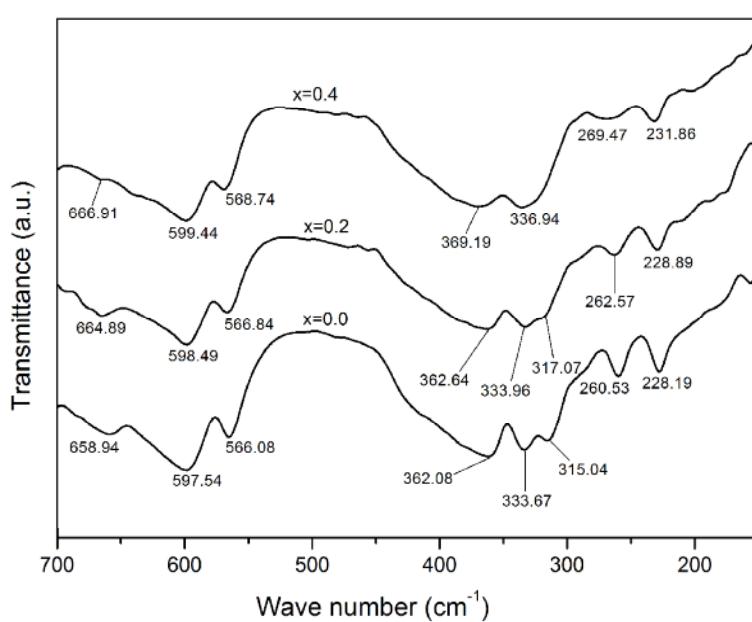
نامتران و یک مد خمثی متقارن ( $\vartheta_2$  و  $\vartheta_4$ )، دو مد چرخشی R چهاروجهی، دو مد انتقالی چهاروجهی  $T_d$ ، سه مد انتقالی وابسته به کاتیون‌های جایگاه ۱۲ وجهی T و سه مد انتقالی کاتیون‌های هشت وجهی  $T_0$  باشند [۱۱].

$$\tau_{IR} = 17F_u = (\vartheta_1 + 3\vartheta_2 + 3\vartheta_4 + 2R + 3T + 2T_d + 3T_o)$$

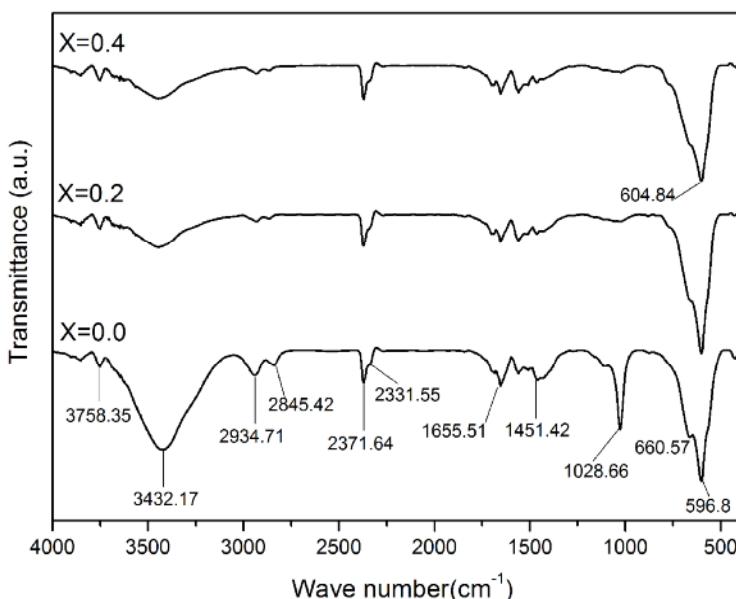
به منظور بررسی ارتعاش‌های یون اکسیژن با کاتیون‌های موجود در جایگاه‌های (a) و (d)، بیناب‌های تبدیل فوریه فروسرخ دور نمونه‌های  $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$  ( $x = 0.0, 0.2, 0.4$ ) با استفاده از Far-FTIR گرفته شد که در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. بر اساس آنالیز فاکتور گروه، ۱۷ مد ارتعاشی در بیناب فروسرخ گارنت‌ها، مورد انتظار است که این ۱۷ مد IR شامل سه مد کششی نامتران چهاروجهی ( $\vartheta_3$ )، سه مد خمثی

جابه‌جایی و پهن شدگی در بیناب IR این نمونه‌ها به دلیل جانشانی آلومینیوم در ساختار گارنت ایتریوم آهن است. شکل ۴ بیناب‌های تبدیل فوریه‌ی فروسرخ میانه نمونه‌ها را نشان می‌دهد. چنانچه در شکل دیده می‌شود نوارهای موجود در عدد موج  $3758/35\text{ cm}^{-1}$  و  $3432/17\text{ cm}^{-1}$  نشانگر پیوند OH است که با توجه به وجود آب و اسید سیتریک در مواد اولیه توجیه پذیر است. نوارهایی در گستره‌ی  $2934/71\text{ cm}^{-1}$  و  $2845/42\text{ cm}^{-1}$  و  $2321/55\text{ cm}^{-1}$  و  $2371/64\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند که به ترتیب به C-H و گروه‌های پیوندی  $\text{CO}_2$  و نوار جذب در گستره‌ی  $1655/51\text{ cm}^{-1}$  به پیوند C = C و نوار جذب در گستره‌ی  $1028/66\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کربنات C-O وابسته است. تجزیه ترکیبات اسید سیتریک و نیترات‌ها منجر به تشکیل گروه‌های N = O می‌شود که به قله‌ای در عدد موج  $1451/42\text{ cm}^{-1}$  باشد که وابسته است [۱۵]. نوارهای گستره‌ی  $596/8\text{ cm}^{-1}$  و  $560/57\text{ cm}^{-1}$  وابسته به مدارتعاشی  $\text{Fe}^{3+}$  را می‌توان به نوسان‌های گروه اکسیدهای فلزی به ویژه به گروه‌های پیوندی Fe-O در زیر شبکه چهاروجهی نسبت داد که این نوارها مشخصه ساختاری گارنت‌ها هستند [۱]. با توجه به اختلاف بین شعاع یونی  $\text{Al}^{3+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$ ، جانشانی آلومینیوم در ساختار گارنت موجب تغییر طول و زاویه پیوندهای Fe-O می‌شود. با توجه به شکل، جابه‌جایی نوارها به سمت اعداد موج بزرگتر از  $596/8\text{ cm}^{-1}$  به  $604/84\text{ cm}^{-1}$ ، کاهش طول پیوند Fe-O را نشان می‌دهد [۱۶].

در پژوهش حاضر با توجه به محدودیت‌های اندازه‌گیری، نوارهای IR زیر  $228\text{ cm}^{-1}$  قابل ثبت نبودند. نوارهای موجود در  $566/08\text{ cm}^{-1}$  و  $597/54\text{ cm}^{-1}$  به مدارتعاشی  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (x = ۰) وابسته‌اند، ولی نوارهای وابسته به  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  با شدت کمتر در گستره‌ی  $362/08\text{ cm}^{-1}$  تا  $370\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند. نوار IR در  $362/08\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به عنوان  $\text{Fe}^{3+}$  در نظر گرفت. نوار IR در  $333/67\text{ cm}^{-1}$  به مدار  $\text{T}_0$  وابسته است، ولی برای نوارهای  $315/04\text{ cm}^{-1}$  و  $317/07\text{ cm}^{-1}$  (۲۶۰/۵۳) داده‌ای گزارش نشده است و نمی‌توان بنابر گزارشات قبلی به مدار R نسبت داد [۱۲]. مدد مشاهده شده در  $228/19\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به یکی از مدهای انتقالی کاتیون‌های چهاروجهی نسبت داد. شکل ۳ همچنین شدت جذب نوارهای ارتعاشی را نشان می‌دهد که مشاهده می‌شود برای تمامی نمونه‌ها شدت جذب نوارهای جایگاه چهاروجهی بیشتر از شدت جذب نوارهای جایگاه هشتوجهی است. با توجه به اولین قانون انتخاب، انتقال بین اوربیتال‌های 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، بنابرین مشاهده شدت جذب قوی‌تر برای نوارهای جایگاه چهاروجهی قابل انتظار است [۱۳]. با افزایش میزان جانشانی  $\text{Al}^{3+}$  مشاهده می‌شود که جایگاه نوارها به سمت عدد موج‌های بیشتر جایه‌جا شده است. میدانیم که با جانشانی کاتیون تغییراتی مانند جابه‌جایی و پهن شدگی نوارها در بیناب IR رخ می‌دهد [۱۴]. بنابراین



شکل ۳ طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ دور نمونه‌های  $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$  با میزان جانشانی (۰، ۰/۲، ۰/۴) x = (۰/۰، ۰/۲، ۰/۴)



شکل ۴ طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ میانه نمونه‌های  $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$  با جانشانی ( $x = 0.0, 0.2, 0.4$ )

در هر جایگاه وابسته به تعداد یون‌های آلومینیوم جانشانی شده است. با توجه به جدول ۱، با افزایش میزان جانشانی یون آلومینیوم، مقدار  $H_{hf}$  در هر دو جایگاه روند کاهشی دارد. کاهش مشاهده شده را می‌توان به جانشانی یون دیامغناطیس آزمایشگاهی<sup>۵</sup> و خط داده‌های<sup>۶</sup> حاصل برهم نهی طیف‌های تئوری است. با توجه به شکل، کلیه طیف‌ها حاصل برهم نهی دو زیر طیف شش تایی مربوط به یون‌های آهن در جایگاه‌های چهاروججه (d) و هشت وججه (a) است. در نمونه  $x = 0$  میدان فوق ریز‌مغناطیسی<sup>۷</sup> ( $H_{hf}$ ) برای زیر طیف شش تایی وابسته به یون‌های  $Fe^{3+}$  در جایگاه a (۴۸ T) بزرگتر از میدان فوق ریز  $Fe^{3+}$  در جایگاه d (۳۹ T) است که به دلیل کوچکتر بودن طول پیوند O-Fe-O در جایگاه‌های d نسبت به مقدار مربوطه به جایگاه a است. اختلاف مشاهده شده در جایگاه‌های  $Fe^{3+}$  در جایگاه a و a است، بلکه به تعداد پیوندها و مقدار گشتاور مغناطیسی یون‌ها در نزدیک‌ترین همسایگی وابسته است. برهم‌کنش فوق ریز‌مغناطیسی به طور کلی ناشی از برهم‌کنش فرمی کانتکت<sup>۸</sup> بین هسته و اسپین‌های قطبیده شده در مدارهای S می‌باشد.

با توجه به تحلیل داده‌های موسیائر مشاهده می‌شود که برای کلیه نمونه‌ها جابه‌جایی ایزومری<sup>۹</sup> (IS) زیرطیف شش تایی وابسته به یون‌های  $Fe^{3+}$  در جایگاه چهاروججه کمتر از مقادیر مرتبط آن در جایگاه هشت وججه است. با توجه به اینکه طول پیوندهای Fe-O در جایگاه‌های d نسبت به a کوتاه‌تر است، بدیهی است که جابه‌جایی ایزومری یون‌های آهن در جایگاه‌های چهاروججه کمتر از مقادیر مرتبط در هشت وججه باشد.<sup>[۲۰]</sup>

توزیع کاتیونی به دست آمده از آنالیز طیف‌های موسیائر در جدول ۲ نشان داده شده است. مقادیر بدست آمده برای هر نمونه، حاصل محاسبه‌ی نسبت  $\frac{Fe_d^{3+}}{Fe_a^{3+}}$  می‌باشد. نسبت محاسبه شده برای نمونه  $x = 0$  برابر با ۱/۵ است که تایید کننده‌ی

#### بررسی بیناب سنج موسیائر

شکل ۵ الگوهای بدست آمده از طیفسنجی موسیائر نمونه‌های  $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$  در دمای اتاق را نشان می‌دهد. در این شکل نقاط، نشان دهنده‌ی طیف‌های تجربی-آزمایشگاهی<sup>۵</sup> و خط داده‌های<sup>۶</sup> حاصل برهم نهی طیف‌های تئوری است. با توجه به شکل، کلیه طیف‌ها حاصل برهم نهی دو زیر طیف شش تایی مربوط به یون‌های آهن در جایگاه‌های چهاروججه (d) و هشت وججه (a) است. در نمونه  $x = 0$  میدان فوق ریز‌مغناطیسی<sup>۷</sup> ( $H_{hf}$ ) برای زیر طیف شش تایی وابسته به یون‌های  $Fe^{3+}$  در جایگاه a (۴۸ T) بزرگتر از میدان فوق ریز  $Fe^{3+}$  در جایگاه d (۳۹ T) است که به دلیل کوچکتر بودن طول پیوند O-Fe-O در جایگاه‌های d نسبت به مقدار مربوطه به جایگاه a است. اختلاف مشاهده شده در جایگاه‌های  $Fe^{3+}$  در جایگاه a و a است، بلکه به تعداد پیوندها و مقدار گشتاور مغناطیسی یون‌ها در نزدیک‌ترین همسایگی وابسته است. برهم‌کنش فوق ریز‌مغناطیسی به طور کلی ناشی از برهم‌کنش فرمی کانتکت<sup>۸</sup> بین هسته و اسپین‌های قطبیده شده در مدارهای S می‌باشد. بنابرین  $H_{hf}$  متناسب با گشتاور مغناطیسی اتمی است و میانگین میدان مغناطیسی هسته‌ی یون‌ها در هر جایگاه با مغناطش آن جایگاه متناسب است.<sup>[۱۸]</sup> به عبارت دیگر مقدار

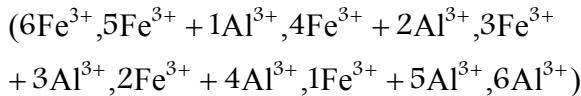
5- Experimental data

6- Fitted data

7- Magnetic hyperfine field

8- Fermi contact

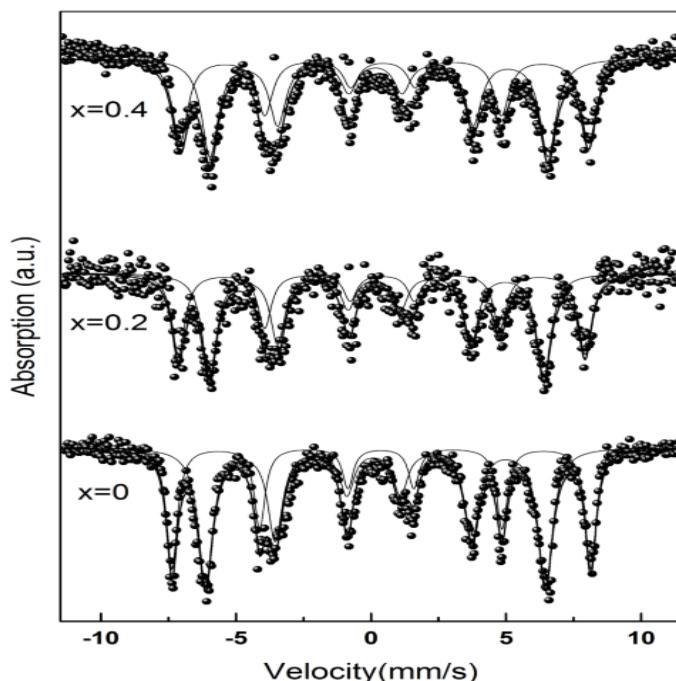
پیکربندی برای همسایگی‌های نزدیک یون  $\text{Fe}_a^{3+}$  ایجاد کند. یعنی:



که در آن احتمال حضور هر کدام از این پیکربندی‌ها، متفاوت است. بنابراین شش تایی پهن شده حاصل برهم نهی هفت شش تایی با درجه‌ی کج شدگی‌های متفاوت و با احتمال متناسب با میزان جانشانی آلومینیوم است. در پیکربندی فوق، برهم کنش فوق ریز مغناطیسی شش تایی‌های آهن در جایگاه  $a$ ، متناسب با تعداد همسایه‌های یون‌های دیامغناطیسی آلومینیوم کاهش می‌یابد.

نسبت  $2\text{Fe}_d^{3+}:3\text{Fe}_a^{3+}$  در ساختار  $\text{YIG}$  است. کاهش نسبت یون‌های آهن در جایگاه چهاروجهی و هشتوجهی نشان دهنده‌ی جانشانی  $\text{Al}^{3+}$  در جایگاه  $d$  است که با گزارش‌های قبلی همخوانی دارد [۹۱۰].

جانشانی  $\text{Al}^{3+}$  در جایگاه  $(a)$  باعث افزایش پهنای  $(w)$  شش تایی وابسته به یون‌های آهن در جایگاه  $(a)$  می‌شود (جدول ۱). افزایش مشاهده شده در پهنای شش تایی  $\text{Fe}_d^{3+}$  به دلیل افزایش یون‌های دیامغناطیسی آلومینیوم در نزدیکترین همسایگی یون‌های آهن است. هر یون  $\text{Fe}_d^{3+}$  دارای شش همسایه‌ی نزدیک به جایگاه  $d$ ، و هر یون  $\text{Fe}_a^{3+}$  دارای چهار همسایه‌ی نزدیک به جایگاه  $a$  است. بنابراین جانشانی یون‌آلومینیوم در جایگاه  $d$  ممکن است هفت نوع احتمال



شکل ۵ الگوهای موسبائیر نمونه‌های  $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$  با میزان جانشانی ( $x = 0, 0.2, 0.4$ )

جدول ۱ مقادیر میدان فوق ریز مغناطیسی ( $H_{hf}$ )، جایجایی ایزومری ( $\text{IS}$ )، یون‌های آهن و پهنای قله‌ی ( $w$ ) در جایگاه‌های چهاروجهی و هشتوجهی بدست آمده از الگوهای موسبائیر.

ترکیب $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$	جایگاه	میدان فوق ریز مغناطیسی $H_{hf}$ (T)	جایجایی ایزومری IS (mm/s)	مقادیر یون‌های آهن $\text{Fe}_d^{3+}$	پهنای پیک $w$ (mm/s)
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$a$	۴۸,۱۵	۰,۳۷۳	۳۹,۷۸	۰,۴۸۱
	$d$	۳۹,۰۸	۰,۱۳۰	۶۰,۲۲	۰,۶۴۷
$\text{Y}_3\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{4.8}\text{O}_{12}$	$a$	۴۶,۷۸	۰,۴۰۴	۴۱,۸۶	۰,۵۹۴
	$d$	۲۸,۴۴	۰,۱۶۴	۵۸,۱۴	۰,۶۴۲
$\text{Y}_3\text{Al}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_{12}$	$a$	۴۳,۰۶۵	۰,۴۲۲	۴۳,۱۵	۰,۶۳۲
	$d$	۳۵,۵۵۲	۰,۲۰۶	۵۶,۸۵	۰,۶۷۰

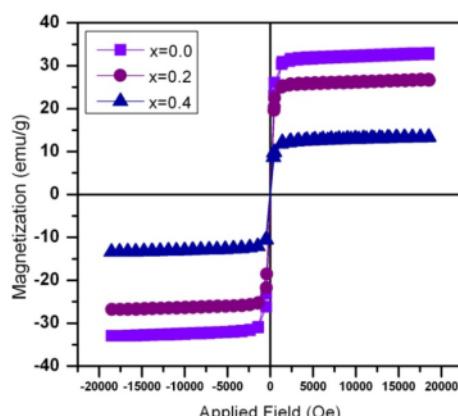
جدول ۲ توزیع کاتیونی به دست آمده از آنالیز طیف‌های موسبائر نمونه‌های  $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$  با میزان جانشانی ( $x = 0.0, 0.2, 0.4$ )

ترکیب	$\{c\}$	$\{a\}$	$\{d\}$	توزیع کاتیونی در جایگاه‌های
$Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$				
$Y_3Fe_5O_{12}$				$\{Y_3\} [Fe_2] (Fe_3)$
$Y_3Al_{0.2}Fe_{4.8}O_{12}$				$\{Y_3\} [Fe_2] (Al_{0.2}Fe_{2.8})$
$Y_3Al_{0.4}Fe_{2.6}O_{12}$				$\{Y_3\} [Fe_2] (Al_{0.4}Fe_{2.6})$

وجهی رخ می‌دهد که این پدیده دلیل دیگری برای توجیه کاهش مغناطیش اشباع در نمونه است [۱۰].

#### برداشت

در این پژوهش برای آماده‌سازی نمونه‌های ( $x = 0.0, 0.2, 0.4$ )  $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$  از روش سل ژل استفاده شد و تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس ساختار تک فاز گارنت نمونه‌ها را تایید کرد. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها با افزایش جانشانی آلومینیوم از ۱۹ تا ۲۶ نانومتر برآورد شد. پیوندهای شیمیایی نمونه‌ها با استفاده از آنالیز Far-FTIR و FT-IR مورد بررسی قرار گرفتند. اثر جانشانی آلومینیوم در پارامترهای میدان فوق ریز مغناطیسی، جابه‌جایی ایزومری، توزیع کاتیونی و پهنهای شش تایی وابسته به یون‌های آهن در هر دو جایگاه، با بیناب-سنچ موسبائر بررسی شد. بر اساس نتایج بدست آمده از الگوهای موسبائر، کاهش  $H_{ht}$  را می‌توان به جانشانی یون دیامغناطیسی  $Al^{3+}$  به جای یون مغناطیسی  $Fe^{3+}$  در جایگاه چهاروجهی و در نتیجه کاهش برهم کنش ابرتبدالی بین یون‌های  $Fe^{3+}$  در جایگاه‌های چهاروجهی و هشتوجهی و نیز کج-شدگی یون‌های آهن در جایگاه هشت وجهی ثابت داد. بررسی چرخه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها نشان داد که مغناطیش اشباع با افزایش میزان جانشانی کاهش می‌یابد که این کاهش با در نظر گرفتن نظریه نیل و کج‌شدگی اسپینی ناشی از کاهش برهم کنش ابرتبدالی توجیه می‌شود.

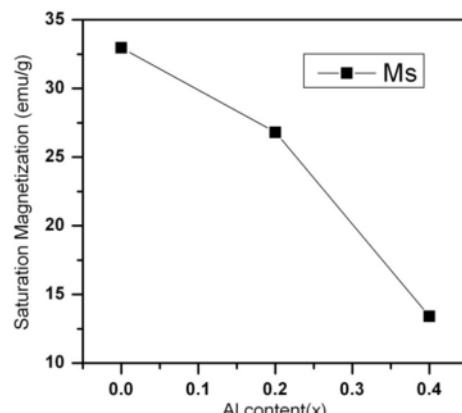
x = (۰/۰, ۰/۲, ۰/۴) بر حسب میزان جانشانی  $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$  مغناطیسی پسماند نمونه‌های

بررسی ویژگی‌های مغناطیسی  
شکل ۶ منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌ها و نیز تغییرات مغناطیش اشباع ( $M_S$ ) را بر حسب مقادیر جانشانی ( $x = 0.0, 0.2, 0.4$ ) نشان می‌دهد. مقدار مغناطیش اشباع نمونه‌ها با افزایش غلظت یون  $Al^{3+}$  از  $x = 0$  تا  $x = 0.4$  کاهش یافته است. در توجیه این روند کاهشی باید در نظر داشت که بر مبنای نظریه‌ی نیل، گشتاورهای مغناطیسی یون‌های آهن در زیر شبکه‌های  $a$  و  $d$  نسبت به یکدیگر دارای نظم پاد فرومغناطیسی هستند و مغناطیش کل در ساختار YIG برابر است با [۲۱]

$$M = |M_d - M_a| - M_c$$

که مقدار مغناطیش در جایگاه  $c$  به دلیل وجود یون دیامغناطیسی  $Al^{3+}$  برابر صفر است. با توجه به توزیع کاتیونی بدست آمده از آنالیز طیف‌های موسبائر (جدول ۲)، در نمونه‌های ( $x = 0.2, 0.4$ ) یون‌های آلومینیوم وارد جایگاه چهار وجهی می‌شوند و در نتیجه مغناطیش آهن در این جایگاه کاهش می‌یابد در حالی که مغناطیش در جایگاه هشت وجهی ثابت می‌ماند.

همچنین با جانشانی یون دیامغناطیسی  $Al^{3+}$  به جای یون مغناطیسی  $Fe^{3+}$  در جایگاه چهاروجهی برهم کنش ابرتبدالی بین یون‌های  $Fe^{3+}$  در جایگاه‌های چهاروجهی و هشتوجهی کاهش یافته و کج شدگی یون‌های آهن در جایگاه هشت



شکل ۶ تغییرات مغناطیش اشباع و منحنی‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های

## مراجع

- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] A Shaeel, Al-Thabait "Synthesis and characterization of a new cobalt polymeric spinels", Commun. dela Facult'e des Sci. de l'Universit'e d'Ankara 49 (2003) 5–14.
- [14] Hild E., Beregi E., "IR spectroscopic investigation of the garnet materials used in the microwave electronics", Chemical Engineering 30 (1986) 235–246.
- [15] Lampman G. M., Pavia D. L., Kriz G.S., "Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry", Harcourt Brace College Publishers (1996) 110-115.
- [16] نیایی فر. م، خلفی. ن، حسن پور. ا، "اثر جانشانی سریوم بر ویژگی های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات گارنت ایتریوم آهن به روش سل ژل"، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، شماره ۲ (۱۳۹۲)، ص ۱۹۰-۱۸۳.
- [17] Watsonr E., Freeman A. J., "Origin of Effective Fields in Magnetic Materials", Physical Review 123 (1961) 2027-2047.
- [18] Nagle D. E, Frauenfelder H., Taylor R. D., Cochran D. R. F., Matthias B.T., "Temperature Dependence of the Internal Field in Ferromagnets", Physical Review Letters 5(1960) 364 -365.
- [19] Dionne G. F., "Molecular Field Coefficients of Substituted Yttrium Iron Garnets", Journal of Applied Physics 41-12 (1970) 4874-4881.
- [20] Chen Y. L., Yang D. P., "Mossbauer Effect in Lattice Dynamics", WILEY-VCH Verlag GmbH KGaA, Weinheim and Co. KGaA (2007) 35-37.
- [21] Thongmee S., Winotai P., Tang I.M., "Local field fluctuations in the substituted aluminum iron garnets,  $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ ", Solid State Communications 109 (1999) 471-476.
- [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.
- [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] Di Biccari A., "Sol-gel processing of  $R_xY_{3-x}Al_yFe_{5-y}O_{12}$  magneto-optical films". M.S. thesis, Materials Science & Engineering Department, Blacksburg, Va, USA, 2002.
- [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] [http://panasonic.net/history/timecapsule/3/natural/N\\_2\\_note.html](http://panasonic.net/history/timecapsule/3/natural/N_2_note.html).
- [9] Kim C. S., Min B. K., Kim S. J., Yoon S. R., Uhm Y. R., "Crystallographic and magnetic properties of  $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ ", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 254–255 (2003) 553–555.
- [10] AzadiMotlagh Z., Mozaffari M., Amighian J., "Preparation of nano-sized Al-substituted yttrium iron garnets by the mechanochemical method and investigation of their magnetic properties", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321 (2009) 1980–1984.