

102091



دانشگاه اصفهان
دانشکده علوم
گروه فیزیک

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی فیزیک گرایش آزاد

تهیه‌ی نانو پودرهای گارنت‌های ایتريوم- آهن جانشانی شده با آلومینیوم و
بررسی ویژگی‌های مغناطیسی آنها

استادان راهنما:

دکتر جمشید عمیقیان

دکتر مرتضی مظفری



پژوهشگر:

زینب آزادی مطلق

۱۳۸۷ / ۶ / ۵

بهمن ماه ۱۳۸۶

۱۰۲۵۹۱

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق
موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه
اصفهان است.

شماره کارشناس پایان نامه
رعایت شده است.
تحصیلات تکمیلی دانشگاه اصفهان



دانشگاه اصفهان
دانشکده علوم
گروه فیزیک

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی فیزیک گرایش آزاد
زینب آزادی مطلق
تحت عنوان :

تهیه‌ی نانو پودرهای گارنت‌های ایتريوم- آهن جانمایی شده با آلومینیوم و بررسی
ویژگی‌های مغناطیسی آنها

در تاریخ ۱۳۸۶/۱۱/۶ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه‌ی عالی به تصویب رسید.

۱- استاد راهنمای اول دکتر جمشید عمیقیان با مرتبه‌ی علمی استادی

۲- استاد راهنمای دوم دکتر مرتضی مظفری با مرتبه‌ی علمی استادیاری

۳- استاد داور داخل گروه دکتر محمد حسن فیض با مرتبه‌ی علمی دانشیاری

۴- استاد داور خارج گروه دکتر احمد حسن پور با مرتبه‌ی علمی استادیاری

امضاء

امضاء

امضاء

امضاء

امضای مدیر گروه

سپاسگزاری

سپاس بی انتها خدای بی همتا را که هر چه دارم از لطف اوست و هر آنچه ندارم از حکمتش.

بوسه‌ی شکر بر دستان پدر و مادر مهربانم که سایه‌ی باعظمت وجودشان هستی بخش زندگیم

است.

زحمات اساتید گرانقدرم جناب آقای دکتر عمیقیان و جناب آقای دکتر مظفری را ارج می‌نهم و

قدردان راهنمایی‌ها و همراهی‌های بی دریغشان هستم.

از مساعدت‌های تحصیلات تکمیلی دانشگاه اصفهان و کارکنان آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان،

جناب آقای دکتر کمالی، جناب آقای دکتر پورحسین و سرکار خانم اکبری، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

امید است پایان این پژوهش آغازی بر تلاش‌های علمی و تحقیقاتی آینده‌ام باشد.

تقدیم به

پدر و مادر عزیز و گرامیم

چکیده- در این کار پژوهشی گارنت‌های ایتريوم- آهن جانشانی شده با آلومینیوم، $Y_3Fe_{8-x}Al_xO_{12}$ ، و با $x=0/5$ ، $2/0$ ، $1/5$ ، $1/0$ ، تهیه شدند. مواد اولیه‌ی به کار رفته در این پژوهش شامل پودرهای اکسید ایتريوم، آهن و آلومینیوم‌اند که همگی خلوصی بالاتر از ۹۹ درصد دارند. دو روش برای تهیه‌ی نمونه‌ها به کار گرفته شد: روش مکانوشیمیایی و روش متداول سرامیکی.

در روش مکانوشیمیایی ابتدا یک سری از نمونه‌ها تهیه شده و در دماهای مختلف پخت داده شدند. نسبت وزن گلوله به پودر در این مرحله ۱۰ به ۱ در نظر گرفته شد. در این روش یک حد مطلوب تجربی ۱۰ ساعت برای آسیاب کاری نمونه‌ها به دست آمد. نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس نشان داد که در این روش نمی‌توان مقادیر بالایی از Al را به جای Fe جانشانی نمود، زیرا وجود Al_2O_3 در نمونه‌ها (که ماده‌ای شدیداً ساینده است) باعث سایش شدید گلوله‌ها و دیواره‌ی مخازن فولادی می‌شود و در نتیجه مقدار چشمگیری Cr در اثر سایش گلوله‌ها و مخزن وارد پودر شده و جای Fe را در فاز میانی می‌گیرد. وجود این ناخالصی از تشکیل گارنت تک‌فاز جلوگیری می‌کند. همچنین نتایج حاصل از آزمایشات مکرر نشان داد که برای تشکیل گارنت تک‌فاز بایستی پودر نمونه‌ها را بلافاصله پس از پخت درون آب سریع سرد کرد تا از تجزیه‌ی گارنت تشکیل شده در دماهای بالا به فازهای اکسید آهن و یک فاز میانی با ساختار اورتوفریتی جلوگیری شود.

در نمونه‌هایی که به روش متداول تهیه شدند عدم خلوص صددرصد پودرهای مواد اولیه لحاظ شد و در نتیجه یک سری ضرایب تصحیح با آزمون و خطا برای توزین پودرهای مواد اولیه به کار گرفته شد. ضریب تصحیح برای نمونه‌های $Y_3Fe_3Al_2O_{12}$ و $Y_3Fe_4Al_{1/5}O_{12}$ ، $1/05$ برای پودر اکسیدهای ایتريوم و آهن و برای نمونه‌های $Y_3Fe_{3/5}Al_{1/5}O_{12}$ و $Y_3Fe_{2/5}Al_{1/5}O_{12}$ ضریب تصحیح $1/05$ صرفاً برای اکسید ایتريوم در نظر گرفته شد. این پودرها در دماهای مختلف پخت داده شدند. به دلیل دمای پخت بالای نمونه‌ها و در نتیجه رشد دانه‌ها، نمونه‌های تهیه شده در این روش پس از پخت به مدت ۲۰ ساعت در آسیاب سیاره‌ای آسیاب شدند تا اندازه‌ی ذرات مجدداً به مقیاس نانومتری برگردد.

دمای پخت نمونه‌ها با افزایش غلظت Al، کاهش می‌یافت. الگوی پراش پرتوهای ایکس نمونه‌ها نشان می‌دهد که ساختار بلوری نانو ذرات bcc می‌باشد و فاز خواسته شده‌ی گارنت در دمای پخت داده شده، به طور کامل تشکیل شده است. جابه‌جایی قله‌های پراش به سمت زوایای پراش بزرگ‌تر حاکی از کاهش ثابت شبکه‌ی نمونه‌ها با افزایش غلظت Al می‌باشد. این نتیجه با توجه به کوچک‌تر بودن شعاع یونی Al نسبت به شعاع یونی Fe منطقی است. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها در نمونه‌های مختلف از ۲۵ تا ۳۳ نانومتر بود که توسط فرمول شرر محاسبه گردید. دمای کوری نمونه‌های تک‌فاز شده با افزایش غلظت Al کاهش می‌یابد. این کاهش ناشی از کاهش تعداد برهم‌کنش‌های مغناطیسی ابرتبادلی به ازای هر یون مغناطیسی در گارنت جانشانی شده است. کاهش مغناطش نمونه‌ها نیز ناشی از کاهش برهم‌کنش‌های ابرتبادلی در گارنت جانشانی شده با آلومینیوم می‌باشد.

کلید واژه‌ها: مکانو شیمیایی- دمای کوری- مغناطش- گارنت

فهرست مندرجات

۲	گارنت‌های جانشانی شده <i>AlYIG</i>	
۲ مقدمه	۱-۱
۴ ساختار بلوری <i>YIG</i>	۲-۱
۴ مغناطش <i>YIG</i>	۳-۱
۶ دمای کوری <i>YIG</i>	۴-۱
۷ مغناطش گارنت‌های جانشانی شده	۵-۱
۹ برهم‌کنش یون‌ها در شبکه‌ی بلورین گارنت‌ها	۶-۱
۱۱ جانشانی <i>Al</i> در <i>YIG</i> (<i>AlYIG</i>)	۷-۱
۱۲ دمای کوری گارنت‌های جانشانی شده	۸-۱
۱۵ بررسی تغییرات ثابت شبکه	۹-۱
۱۶	بستگی ویژگی‌های مغناطیسی به اندازه‌ی ذرات	
۱۶ بستگی ویژگی‌های مغناطیسی به اندازه‌ی ذرات	۱-۲

۱۶	مغناطش اشباعی	۱-۱-۲
۱۷	تغییرات وادارندگی بر حسب قطر ذرات مغناطیسی	۲-۱-۲
۲۰	بررسی خواص YIG در حالت نانو	۲-۲
۲۰	خواص مغناطیسی	۱-۲-۲
۲۱	بررسی ثابت شبکه	۲-۲-۲
۲۳	روش‌های تهیه مواد	
۲۳	روش متداول سرامیکی	۱-۳
۲۴	روش‌های شیمیایی	۲-۳
۲۴	سل-ژل	۱-۲-۳
۲۴	همرسوبی	۲-۲-۳
۲۵	هیدروترمال	۳-۲-۳
۲۶	نمک‌های مذاب	۴-۲-۳
۲۶	سنتز از فاز گاز	۳-۳
۲۶	سنتز از فاز گازی درون کوره	۱-۳-۳
۲۷	پیرولیز پاششی با استفاده از شعله	۲-۳-۳
۲۷	فرایند چگالش گاز	۳-۳-۳
۲۸	مکانوشیمیایی	۴-۳
۲۹	آلیاژ سازی مکانیکی	۱-۴-۳
۳۳	خصوصیات پودرها	۲-۴-۳
۳۵	شرح کار دستگاه‌ها و تهیهی نمونه‌ها	
۳۵	شرح کار دستگاه‌ها	۱-۴
۳۵	کوره‌ها	۲-۴

۳۵ کوره‌ی لوله‌ای	۱-۲-۴
۳۶ کوره‌ی الکتریکی قابل برنامه‌ریزی	۲-۲-۴
۳۶ کوره‌ی مخزنی	۳-۲-۴
۳۶ آسیاب‌ها	۳-۴
۳۶ آسیاب‌های اسپکس	۱-۳-۴
۳۷ آسیاب‌های سیاره‌ای	۲-۳-۴
۳۷ فلوتورسان پرتو ایکس	۴-۴
۳۷ ترازو	۵-۴
۳۷ <i>LCR</i> سنج	۶-۴
۳۸ دستگاه پراش پرتو ایکس	۷-۴
۳۸ ترازوی فاراده	۸-۴
۳۹ دستگاه مغناطش سنج ارتعاشی (<i>VSM</i>)	۹-۴
۳۹ قالب‌ها	۱۰-۴
۳۹ پرس هیدرولیک	۱۱-۴
۳۹ تهیه‌ی نمونه‌ها	۱۲-۴
۴۱ نتیجه‌ها و تعبیرها	
۴۱ مقدمه	۱-۵

۴۱	چگونگی تهیهی نمونه‌های تک‌فاز	۲-۵
۵۶	تعیین کمپنه دمای پخت	۳-۵
۵۷	بررسی تغییرات ثابت شبکه	۴-۵
۵۷	دمای کوری	۵-۵
۶۰	مغناطش	۶-۵
۶۶	وادارندگی	۷-۵
۶۶	مراجع	

فصل اول

گارنت ایتريوم - آهن و گارنت‌های جانثانی شده با آلومینیوم (AlYIG)

۱-۱ مقدمه

گارنت طبیعی یک کانی سیلیکاتی است که از قدیم شناخته شده بود و به عنوان ابزار ساینده و گاهی جواهر نیمه قیمتی به کار می‌رود. از آنجا که تهیه‌ی بلور سیلیکات‌ها به دلیل نقطه ذوب بالا کار بسیار دشواری است، تا اواخر قرن نوزدهم میلادی به ندرت به تهیه‌ی آن می‌پرداختند، به گونه‌ای که ساخت گارنت‌های غیر سیلیکاتی در سال ۱۹۵۱ آغاز شد. ویژگی‌های مغناطیسی این ترکیب تا سال‌های پایانی دهه‌ی ۵۰ قرن بیستم میلادی ناشناخته بود. در این هنگام با ساخته شدن تک بلور گارنت ایتريوم - آهن (YIG) توسط برتات، فرات و گلر^۱ در سال ۱۹۵۶ به این ویژگی‌ها پی برده شد [۱]. ساختار بلوری این ماده پیچیده ولی در کل دارای تقارن مکعبی است. هر یاخته واحد آن از ۱۶۰ اتم تشکیل شده است که ۹۶ تایی آنها اکسیژن می‌باشند [۲].

به طور کلی گارنت‌های آهن - خاکی کمیاب، دسته‌ای از اکسیدهای بلوری را تشکیل می‌دهند که دارای فرمول شیمیایی $3O_{12}[Q^{3+}]_2[M^{3+}]_2\{L^{3+}\}_2$ هستند که در آن L^{3+} نشان دهنده‌ی یون سه ظرفیتی بزرگ مانند ایتريوم یا یکی از عناصر خاکی کمیاب و M^{3+} و Q^{3+} یون‌های سه ظرفیتی با

اندازه‌های متوسط مانند آهن، آلومینیوم و گالیوم اند. یون‌های سه ظرفیتی دیگر را می‌توان در این ساختار جایگزین نمود مشروط بر این که خنثی بودن بار الکتریکی کل رعایت گردد [۱].

از زمان کشف فازهای اکسیدی آهن با ساختار گارنت مکعبی $A_3B_5O_{12}$ ، این مواد موضوع اختراعات زیادی بوده‌اند. این اکسیدها همانند فری‌مغناطیس‌ها، ویژگی‌های مغناطیسی، مغناطوآپتیکی، گرمایی، الکتریکی و مکانیکی یکسانی دارند از جمله: رسانش گرمایی بالا، بازده انتقال انرژی، پهنای باند باریک در تشدید مغناطیسی و این ویژگی‌ها گارنت‌های آهن را گزینه‌ی مناسبی برای کاربرد در بسیاری از قطعات شامل مواد مغناطیسی (چرخاننده‌ها، نوسان سازها، مبدل‌های انتقال فاز برای ناحیه‌ی میکروموجی)، حسگرها، لیزرها، چشمه‌های فسفرسان، ابزارهای میکروموجی و الکتروشیمیایی کرده است [۳ و ۴]. شفافیت YIG در طول موج بالای 600 nm آن را به عنوان یک گزینه‌ی خوب برای کاواک اپتیکی مطرح می‌کند [۵]. ویژگی‌های مغناطیسی این گارنت‌ها از جمله مغناطش اشباعی، وادارندگی، پسماند و... به شدت وابسته به ساختار بلورین و ریزساختار و نیز روش تهیه‌ی آنهاست و انحراف از استوکیومتری تأثیر بسیار زیادی بر ویژگی‌های مغناطیسی آنها دارد [۶].

در سال‌های اخیر جانشانی‌های زیادی روی YIG ، برای تغییر خواص مغناطیسی آنها، جهت کاربرد در سیستم‌های مختلف صورت گرفته است که از آن جمله می‌توان به جانشانی‌های زیر اشاره کرد.
 $Y_2Al_xCr_xFe_{5-2x}O_{12}$ ، $Tb_{2-x-y}Yb_yBi_xFe_5O_{12}$ ، $Y_{2-x}Gd_xFe_5O_{12}$ ، $Ce_{0.17}Y_{2/82}Fe_5O_{12}$ ،
 $Fe_3Al_5O_{12}$ ، $Y_2Fe_4/75Al_{0.25}O_{12}$ ، $Y_2Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ ، $Y_2Fe_3Al_2O_{12}$ ، $Y_2Al_{0.4}Fe_{4.6}O_{12}$ ،
 $3Y_2O_3 \cdot xM_2O_3 \cdot (5-x)Fe_2O_3$ (که در آن M شامل عناصر Al, Sc, Cr, Ga می‌باشد)
 $CaV : YIG$ ، $Y_2Al_5O_{12}$ و $Y_2Fe_3/75Al_{1/25}O_{12}$... [۷-۲۲].

آنچه که در اینجا مهم است این که برخی از ترکیب‌های یاد شده در بالا که در مقیاس نانومتری ساخته شده‌اند به روشی به جز مکانوشیمیایی تهیه شده و برخی دیگر که به روش مکانوشیمیایی تهیه شده‌اند، نانومتری نیستند.

در این پایان نامه با استفاده از اکسیدهای آهن، آلومینیوم و ایتریوم سعی شده کاتیون‌های آلومینیوم در شبکه بلورین گارنت ایتریوم- آهن جانشانی گردد. برای این کار از آسیاب‌های پر انرژی استفاده شده، در نتیجه اندازه پودرهای آسیاب شده در چنین آسیاب‌های پر انرژی‌ای در گستره‌ی نانومتری می‌باشد. سپس ویژگی‌های مغناطیسی مختلف آنها مورد بررسی قرار گرفته است. در فصل اول ابتدا ساختار بلوری و مغناطیسی و دیگر خواص گارنت ایتریوم- آهن و گارنت‌های جانشانی شده مورد بررسی قرار گرفته است. فصل سوم به روش‌های مختلف تهیه‌ی مواد می‌پردازد. فصل چهارم به بررسی ابزارهای لازم جهت تهیه‌ی مواد نانو پرداخته می‌شود و در نهایت در فصل پنجم نتایج حاصل از آزمایش‌ها و اندازه‌گیری کمیت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است.

۲-۱ ساختار بلوری YIG

اگرچه فریت‌های اسپینلی اولین مواد میکروموجی بودند، گارنت‌ها اتلاف کمتری دارند و در بسیاری از کاربردها ترجیح داده می‌شوند [۲۳].

گارنت‌های طبیعی و سنتزی گروه‌های وسیعی از مواد را تشکیل می‌دهند که کاربرد آنها کاملاً متناسب با ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و ساختاری آنهاست. این مواد از نظر مغناطیسی با یکدیگر تفاوت داشته و به عنوان مثال ترکیب $Ga_3Fe_2Si_4O_{12}$ پاد فرومغناطیس است در حالی که گارنت ایتريوم- آهن، YIG، یک عایق فری مغناطیس است [۲۲].

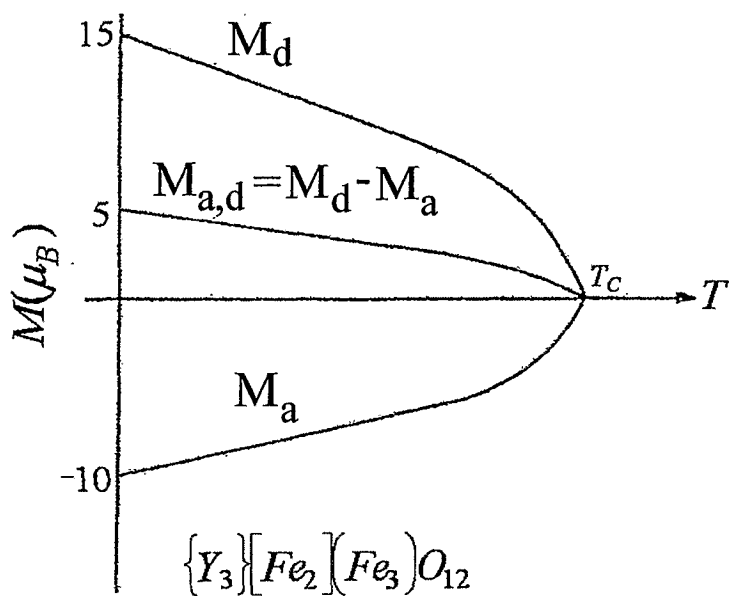
ساختار بلوری گارنت‌ها اساساً مکعبی با هشت واحد فرمولی در هر یاخته واحد است. این یاخته از ۱۶۰ اتم تشکیل شده که ۹۶ تایی آنها اکسیژن است. در این ساختار استقرار کاتیون‌ها در سه جایگاه مختلف به صورت بین‌نشین خواهد بود. فرمول شیمیایی آنها به صورت $P_2Q_2R_2O_{12}$ است که کاتیون‌های R و Q به ترتیب جایگاه‌های هشت وجهی (a) با عدد هم‌ارایی ۶ و چهار وجهی (d) با عدد هم‌ارایی ۴ را اشغال می‌کنند کاتیون‌های P ، که به وسیله ۸ یون اکسیژن احاطه شده‌اند جایگاه‌های ۱۲ وجهی را اشغال می‌کنند [۲۴].

مهم‌ترین گارنتی که تا به حال به طور گسترده روی آن تحقیق شده است دارای فرمول شیمیایی $(Y_3)[Fe_2]Fe_2O_{12}$ ، (YIG) ، می‌باشد. در این گارنت ۱۶ یون Fe^{3+} در جایگاه‌های هشت وجهی a ، ۲۴ یون Fe^{3+} در جایگاه‌های چهار وجهی d و ۲۴ یون Y^{3+} در جایگاه‌های دوازده وجهی c قرار دارند [۲۵].

گارنت ایتريوم- آهن ویژگی‌هایی دارد که آن را بویژه برای مطالعات مغناطیسی مناسب می‌سازد. ثابت شبکه‌ی این گارنت برابر با $12/376 \pm 0.004 \text{ \AA}$ و چگالی آن در دمای اتاق برابر با $5/17 \text{ gcm}^{-3}$ می‌باشد [۱۹].

۳-۱ مغناطش YIG

در YIG، یون‌های Y^{3+} دیا مغناطیس‌اند [۳]. و تنها یون مغناطیسی در سیستم آن یون Fe^{3+} است. سهم هر یون آهن در دماهای نزدیک صفر کلونین برابر با $5\mu_B$ است [۲۲]. در ساختار YIG سه یون Fe^{3+} در جایگاه‌های چهار وجهی (d) و دو یون Fe^{3+} در جایگاه‌های هشت وجهی (a) قرار دارند [۲۳]. برهم کنش ابرتبادلی از طریق یون‌های O^{2-} باعث می‌شود که گشتاورهای مغناطیسی جایگاه‌های a و d پادموازی باشند که منجر به فری مغناطیس شدن سیستم می‌شود [۱۹، ۲۳]. در نتیجه در هر واحد فرمولی یون‌های جایگزیده در جایگاه‌های چهار وجهی گشتاور پادموازی با یون‌های



شکل ۱-۱: تغییرات مغناطش YIG

Fe^{3+} واقع در جایگاه‌های هشت وجهی دارند که گشتاور برابند $5\mu_B$ در هر واحد فرمولی را بدست می‌دهد [۲۲]. این مقدار متناظر با گشتاور یک یون Fe^{2+} در جایگاه چهار وجهی است [۱۹] و در توافق بسیار خوبی با مقدار $4/9\mu_B$ است که از روش تجربی بدست می‌آید [۲۶].

در YIG به دلیل این که عنصر مستقر در زیرشبکه‌ی c ، Y^{3+} ، دیامغناطیس است، این زیرشبکه نقشی در مغناطش گارنت ایتريوم- آهن ندارد، اما در گارنت‌های خاکی کمیاب (ReIG) سهم مغناطیسی کل از هم خط شدن پادموازی گشتاور یون‌های خاکی کمیاب در جایگاه‌های c با برابند گشتاورهای مغناطیسی جفت شده‌ی پادموازی در دو جایگاهی که یون‌های Fe^{2+} قرار دارند، بدست می‌آید. جهت مغناطش برابند در صفر مطلق توسط مغناطش زیرشبکه‌ی c کنترل می‌شود که این مهم ناشی از مغناطش بزرگ آن در دماهای پایین است. در دماهای بالا جفت‌شدگی ضعیف مغناطیسی، مغناطش زیر شبکه‌ی c را به سرعت کاهش می‌دهد. در دمای جبران T_{cp} ، مغناطش زیر شبکه‌ی c برابر و پادموازی با برابند مغناطش زیر شبکه‌های a و d می‌شود [۲۵]. بالای T_{cp} مغناطش برابند موازی با مغناطش زیر شبکه‌ی d است.

به این ترتیب نظریه‌ی میدان مولکولی در سیستم‌های سه زیر شبکه‌ای با زیر شبکه‌های a ، d و c منجر به سه فرمول زیر می‌شود:

$$H_a = H - N_{aa}M_a - N_{ad}M_d - N_{ac}M_c$$

$$H_d = H - N_{da}M_a - N_{dd}M_d - N_{dc}M_c$$

$$H_c = H - N_{ca}M_a - N_{cd}M_d - N_{cc}M_c \quad (1-1)$$

که $N_{cd} = N_{dc}$ ، $N_{ac} = N_{ca}$ ، $N_{ad} = N_{da}$ ولی به طور کلی $M_c \neq M_d \neq M_a$ و خواهیم داشت.

$$M_a = N_a g \mu_B J_a B_J(x_a)$$

$$M_d = N_d g \mu_B J_d B_J(x_d)$$

$$M_c = N_c g \mu_B J_c B_J(x_c)$$

$$x_i = \frac{J_i g \mu_B}{k t} H_i \quad i = a, d, c \quad (2-1)$$

و تابع بریلوئن $B_J(x)$ به صورت زیر است:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x + \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J} x \quad (3-1)$$

$g \simeq 2$ فاکتور ژیرومغناطیسی، μ_B مگنتون بوهر و $J = L + S$ است [۲۴].

در حالت کلی تکانه زاویه‌ای مداری توسط میدان بلوری کاملاً فرو نشانده می‌شود و معمولاً $L = 0$ است. در نتیجه $S_a = S_d = S = \frac{5}{2}$ که همان عدد کوانتومی اسپینی یون‌های Fe^{3+} می‌باشد. بنابراین [۲۷]

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

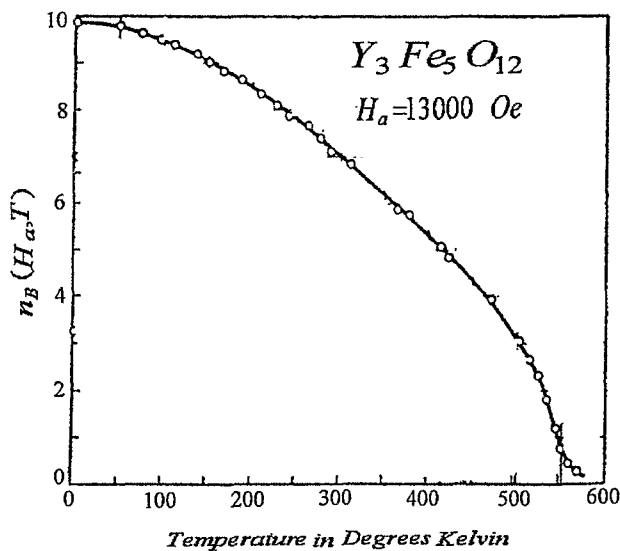
که $M_i = n_i m_i$ تعداد یون‌های مغناطیسی در جایگاه i و m_i گشتاور مغناطیسی هر یون است. حال اگر هر دو گشتاور زاویه‌ای و اسپینی بر طبق قانون هوند در گشتاور مغناطیسی شرکت کنند مغناطش ذاتی یون خاکی کمیاب در $T = 0 K$ برابر با $g J \mu_B$ یا $(L + 2S) \mu_B$ خواهد بود. اگر فقط اسپین شرکت کند، گشتاور یونی متناظر با $2S \mu_B$ خواهد بود. بنابراین مغناطش برآیند برای این دو حالت به ترتیب $5 - 3(L + 2S)$ و $5 - 3(2S)$ در واحد فرمولی خواهد بود [۲۴]. در حالت کلی منحنی مغناطش زیرشبکه‌ها و مغناطش برآیند YIG به صورت شکل ۱-۱ می‌باشد [۲۸].

۴-۱ دمای کوری YIG

دمای کوری دمایی است که در آن مغناطش ذاتی یک ماده در غیاب میدان مغناطیسی خارجی از بین می‌رود.

رفتار مغناطش گارنت به وسیله‌ی بزرگی و آهنگ نسبی کاهش مغناطش زیرشبکه‌ها با دما، کنترل می‌شود. در نتیجه در گارنت‌ها دمای کوری به غلظت‌های نسبی یون‌های مغناطیسی در سه زیرشبکه وابسته است [۲۸].

بنابر آزمایشاتی که راشمن و هانسن [۲۷] انجام دادند دمای کوری YIG برابر با ۵۵۹ کلوین



شکل ۱-۲: منحنی دمای کوری YIG

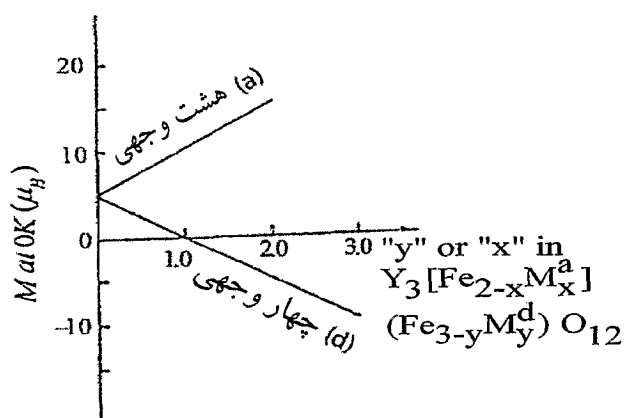
به دست آمد. منحنی تغییرات n_B همراه با تغییرات دما برای YIG در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. در این منحنی تعداد گشتاورهای مغناطیسی بر واحد فرمولی است [۲۸].

۵-۱ مغناطش گارنت های جاننشانی شده

نظریه‌ی میدان مولکولی^۳ نایل^۴ برای یک فری مغناطیس در توصیف وابستگی دمایی مغناطش اشباعی ترکیبات فری مغناطیس بسیار موفق بود. با استفاده از این مدل اندرسون^۵ [۲۹] ضرایب میدان مولکولی را به وسیله‌ی برازش داده‌های تجربی $M_s(T)$ با آزمون و خطا به دست آورد. بسط نظریه‌ی میدان مولکولی برای گارنت‌های جاننشانی شده‌ی YIG به وسیله‌ی دایون^۶ [۳۰]، انجام گرفت. با استفاده از داده‌های $M_s(T)$ برای گارنت‌های چند بلوری جاننشانی شده‌ی مختلف [۱۹، ۳۱] یک سری از معادلات تجربی تعیین شدند که مغناطش زیرشبکه‌ها را در $T = 0 K$ و نیز ضرایب میدان مولکولی برای گارنت‌های با ترکیب $\{Y_3\}[Fe_{2-x}A_x](Fe_{3-y}D_y)O_{12}$ را به دست می‌دهند.

با وجود این که محدودیت‌های بیشتری روی جاننشانی گارنت‌ها نسبت به اسپینل‌ها وجود دارد ولی علیرغم این محدودیت‌ها شمار زیادی از گارنت‌های جاننشانی شده تهیه شده‌اند که ویژگی‌های بسیار جالبی را نشان می‌دهند. به عنوان مثال معلوم شده است که یون‌های Fe^{2+} ، در ساختار YIG

Molecular Field Theory	۳
Neel	۴
Anderson	۵
Dionne	۶

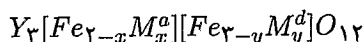


شکل ۱-۳: تغییرات مغناطش بر حسب میزان جانشانی در جایگاه های *a* و *d*

می توانند به طور جزئی با یون های Sc^{3+} ، In^{3+} و Cr^{3+} جانشانی شوند، در حالی که Ga^{3+} و Al^{3+} می توانند به طور کامل جانشین یون های Fe^{3+} شوند. این جانشانی ها می توانند باعث تغییر مغناطش و دمای نایل گارنت شوند [۲۴].

بسیاری از مطالب منتشر شده ی اخیر نشان می دهند که رفتار گارنت ایتریوم - آهن به مقدار زیادی وابسته به جانشانی آهن در جایگاه های چهار وجهی یا هشت وجهی [۳۲، ۳۳] یا جانشانی ایتریوم در جایگاه های دوازده وجهی [۳۴-۳۶] به وسیله ی کاتیون های فلزی متفاوت دیگر است. از سوی دیگر زمانی که یون Fe^{3+} به وسیله ی یک ناخالصی غیر مغناطیسی جایگزین می شود، میدان ابر ریز روی هسته ی Fe در نزدیکی این نقص بلوری تغییر می کند [۳۷]. بلوف و علی اف [۳۸] نیز با بررسی اثر جانشانی یون Fe^{3+} با Al^{3+} دریافتند که کاهش تعداد برهم کنش های پادفروی $a - d$ که به وسیله ی برداشتن یون های Fe^{3+} در گارنت $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ ایجاد می شود منجر به رمبش بسیار زیاد میدان ابر ریز برای $x > 0.8$ می شود. ژائو و همکارانش [۳۶] نیز نشان دادند که جانشانی Y با Bi می تواند باعث افت بسیار زیاد ثابت دی الکتریک و نیز اتلاف تانژانتی در YIG شود [۳۶].

اگر در هنگام جانشانی یون ها در جایگاه های مغناطیسی فرمول کلی گارنت را به صورت زیر بنویسیم.



آنگاه منحنی مغناطش ماده بر حسب میزان جانشانی در جایگاه های *a* و *d* (*x* یا *y*) به صورت شکل ۱-۳ می باشد.

اگر مغناطش کلی YIG خالص را به صورت زیر بنویسیم.

$$M = M_d - M_a = 3m_{Fe} - 2m_{Fe}$$

و سپس یون غیر مغناطیسی مثلاً Ga را در جایگاه چهار وجهی جانشانی کنیم داریم:

$$M = (3 - y)m_{Fe} - 2m_{Fe}$$

می‌بینیم همین که جاننشانی چهار وجهی افزایش می‌یابد گشتاور زیرشبکه‌ی d کاهش می‌یابد. بنابراین مغناطش کل کاهش می‌یابد تا زمانی که $y = 1$ شود. در این حالت مغناطش زیرشبکه‌های a و d با یکدیگر برابر شده، همدیگر را خنثی می‌کنند. در این حالت $M = 0$ است. فراتر از $y = 1$ مغناطش زیرشبکه‌ی d کوچک‌تر از مغناطش زیرشبکه‌ی a می‌شود و در نتیجه مغناطش کل تا مقدار ماکزیمم $10\mu_B$ در $y = 3$ افزایش می‌یابد.

حال اثر جاننشانی را فقط در جایگاه‌های هشت وجهی بررسی می‌کنیم. در این حالت داریم:

$$M = M_d - M_a = \{3 \times 5 - (2 - x) \times 5\} \mu_B = 5(1 + x) \mu_B$$

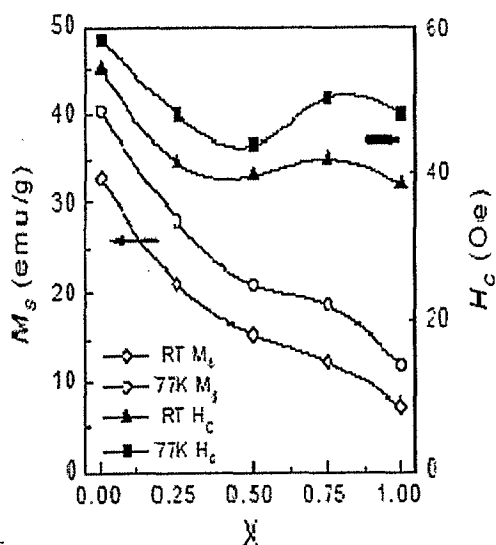
مشاهده می‌شود زمانی که x از مقدار ۰ تا مقدار ماکزیمم ۲ افزایش یافته، مغناطش کل به طور خطی تا مقدار $15\mu_B$ افزایش می‌یابد. منحنی‌های مغناطش در این دو حالت در شکل ۱-۲ نشان داده شده‌اند [۲۸].

پس به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که گشتاور مغناطیسی با جاننشانی برتر در جایگاه‌های چهار وجهی کاهش و با جاننشانی برتر در جایگاه‌های هشت وجهی افزایش می‌یابد [۱۹].

با توجه به مطالب ذکر شده، یونگ و همکارانش [۱۳] تغییرات M_s و H_c را بر حسب x ، مقدار Al در ترکیب $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ ، که به روش سل-ژل تهیه شده بود، مورد بررسی قرار دادند. ایشان مشاهده کردند که مغناطش اشباعی، M_s ، با افزایش غلظت Al ، از $x = 0$ تا $x = 1$ کاهش می‌یابد. مغناطش این ترکیب در $x = 0$ و $x = 1$ در دمای اتاق به ترتیب $32/9 \frac{emu}{g}$ و $7/8 \frac{emu}{g}$ می‌باشد. (کاهش مغناطش با افزایش غلظت x تقریباً خطی است که این موضوع می‌تواند از طریق توزیع کاتیونی یون‌ها فهمیده شود) در حالی که وادارندگی نمونه یک افزایش آرامی را در نزدیکی $580e$ ، $77K$ و در دمای اتاق $340e$ و در دمای $580e$ ، $77K$ می‌باشد (شکل ۱-۴).

۱-۶ برهم کنش یون‌ها در شبکه‌ی بلورین گارنت‌ها

بررسی‌های بلورشناسی در گارنت‌ها نشان می‌دهد که جایگاه چهار وجهی حجم کمتری را نسبت به حجم جایگاه هشت وجهی ایجاد می‌کند. (فاصله $Fe^{2+} - O^{2-}$ در این جایگاه‌ها در گارنت ایتريوم-آهن به ترتیب 1.88\AA و 2\AA است) [۳۹]. در یک جاننشانی یون غیر مغناطیسی به صورت $Fe^{3+}O_2(x)M_2O_3(5-x)Fe_2O_3$ ، برای x های کوچک، بر حسب این که یون M^{3+} نسبت به Fe^{3+} کوچک‌تر یا بزرگ‌تر است، ترجیحاً جایگاه چهار وجهی یا هشت وجهی اشغال می‌شود. به عبارت دیگر



شکل ۱-۴: تغییرات M_s و H_c بر حسب مقدار Al در $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$

یون کوچک‌تر ترجیحاً جایگاه کوچک‌تر را اشغال می‌کند [۱۹]. اما در این میان برخی فاکتورهای دیگر بر جانشانی در جایگاه‌ها تأثیر می‌گذارند. به عنوان مثال درجه ترجیح یون Ga^{3+} برای جانشانی چهار وجهی با مقادیر جانشانی کم به جای Fe^{3+} در گارنت ایتریوم- آهن به دلیل شباهت بسیار زیاد این دو یون و ترکیبات آنها است. هر دو یون Ga^{3+} و Fe^{3+} کروی‌اند، به ترتیب دارای پیکربندی‌های $3d^5$ و $3d^5$ هستند. شعاع یونی Ga^{3+} فقط در حدود ۲ درصد کوچک‌تر از شعاع یونی Fe^{3+} است [۴۰] علاوه بر این، ثابت شبکه‌ی گارنت ایتریوم- گالیوم، $(12/272\text{\AA})$ ، که متناظر با جانشانی کامل است فقط حدود ۰/۸ درصد کوچک‌تر از ثابت شبکه‌ی گارنت ایتریوم- آهن، $(12/276\text{\AA})$ ، است. بنابراین به نظر می‌رسد که پیکربندی الکترونی یون فلزی با توجه به حضور آن در جایگاه‌های هشت وجهی یا چهار وجهی فاکتور بسیار مهم‌تری نسبت به اندازه می‌باشد. علاوه بر این پیکربندی الکترونی در تشکیل ترکیباتی با ساختار گارنتی، بسیار مهم تر از ساختارهایی مانند پروفوسکایتی است. در گارنت ایتریوم- آهن، استثنائاً وارد جایگاه هشت وجهی می‌شود، اگرچه می‌دانیم که Cr^{3+} کوچک‌تر از Fe^{3+} است. در نتیجه مشاهدات قویاً پیشنهاد می‌کند که در اینجا پیکربندی الکترونی نوارها که به صورت $d^2 sp^3$ می‌باشد، نقش مهمی داشته‌اند. البته این نقش‌ها محدودیت‌هایی را نیز بر روی ترکیبات با ساختار گارنتی اعمال می‌کنند. علاوه بر محدودیت‌هایی که به طور آشکار به وسیله‌ی پیکربندی الکترونی یون‌ها برای جایگاه‌های (a) و (d) بر تشکیل ترکیبات گارنتی اعمال می‌شود، محدودیت اندازه نیز شایان توجه است. به این صورت که جانشانی کامل In^{3+} به جای Fe^{3+} امکان‌پذیر نیست. حد نهایی این جانشانی به طور دقیق مشخص نیست، اما احتمالاً برای In^{3+} کمتر از ۱ مول و برای Sc^{3+} کمتر از ۲ مول است. زیرا این یون‌ها بسیار بزرگ‌تر از آن‌اند که اجازه‌ی تشکیل گارنت ایتریوم- ایندیوم یا ایتریوم- اسکاندیوم را بدهند [۱۹].