

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

FRANCESCO GESMUNDO, CARLO DE ASMUNDIS, SERGIO  
MERLO

## Spettri EPR degli ioni ferrici in soluzione solida nel granato di ittrio e gallio

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 59 (1975), n.1-2, p.  
117–124.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1975\\_8\\_59\\_1-2\\_117\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1975_8_59_1-2_117_0)>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di  
ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le  
copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>



**Chimica.** — *Spettri EPR degli ioni ferrici in soluzione solida nel granato di ittrio e gallio.* Nota di FRANCESCO GESMUNDO (\*), CARLO DE ASMUNDIS (\*) e SERGIO MERLO (\*), presentata (\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Solid solutions between  $Y_3Ga_5O_{12}$  and  $Y_3Fe_5O_{12}$  have been studied by EPR. In the dilute samples only the spectrum of isolated ferric ions is present, while the more concentrated samples show a new spectrum which is attributed to clusters of exchange-coupled ions. An examination of the main features of the EPR spectra gives indications about the range of action of the magnetic exchange interactions between ferric ions in this matrix.

Il granato di ittrio e ferro è un composto ferrimagnetico con una temperatura di Curie  $T_C = 559^\circ K$  [1], dotato di proprietà particolari che lo rendono utilizzabile per molte applicazioni pratiche [2]. I granati possiedono una struttura cubica con gruppo spaziale  $Ia3d$  [3], nella quale esistono tre tipi di siti cationici: dodecaedrici (a coordinazione otto rispetto all'ossigeno) (*c*), ottaedrici (*a*) e tetraedrici (*d*). Nel granato di ittrio e ferro gli ioni ferrici occupano esclusivamente i siti (*a*) e (*d*) tra i quali esiste un rapporto numerico di 2/3, mentre l'ittrio occupa i siti (*c*). Nella struttura risultante ogni ione (*a*) possiede sei vicini (*d*) alla distanza di  $3,46 \text{ \AA}$  e otto vicini (*a*) a  $5,36 \text{ \AA}$ , mentre ogni ione (*d*) ha quattro vicini (*d*) a  $3,79 \text{ \AA}$  e quattro vicini (*a*) a  $3,46 \text{ \AA}$  [3]. Tenuto conto delle distanze tra i cationi e degli angoli catione-anione-catione si deduce che la interazione di scambio più forte è quella tra ioni vicini (*a*) e (*d*), seguita da quella tra ioni (*d*) e (*d*) e infine da quella tra ioni (*a*) ed (*a*): queste interazioni sono tutte di tipo antiferromagnetico [4]. Nella struttura magnetica risultante i momenti magnetici degli ioni (*a*) sono paralleli tra di loro, e così quelli degli ioni (*d*), ma i momenti magnetici dei due sottoreicoli (*a*) e (*d*) sono antiparalleli tra loro. Siccome gli ioni dei siti (*d*) sono 1,5 volte più numerosi di quelli dei siti (*a*), il sistema possiede un momento magnetico risultante che determina le proprietà ferrimagnetiche.

Nel granato di ittrio e ferro sia gli ioni di ittrio che quelli di ferro possono essere sostituiti da una grande varietà di altri ioni, dando origine ad un grande numero di soluzioni solide che sono state molto studiate particolarmente in relazione alle loro proprietà magnetiche, che vengono variamente modificate rispetto a quelle del composto puro a seconda della natura e delle posizioni assunte dagli ioni estranei [4]. Lo studio delle soluzioni solide a base di granato di ittrio e ferro è stato condotto quasi esclusivamente su sistemi ad elevata

(\*) Centro Studi di Chimica e Chimica Fisica Applicata alle Caratteristiche di Impiego dei Materiali, C.N.R., Piazzale J. F. Kennedy, Genova.

(\*\*) Nella seduta dell'11 giugno 1975.

concentrazione di ferro. Le soluzioni di granati contenenti basse concentrazioni di ferro sono invece state oggetto di poche ricerche, principalmente volte a determinare lo spettro EPR dovuto agli ioni ferrici nei siti (*a*) e (*d*) [5].

In questo lavoro vengono studiati gli spettri EPR degli ioni ferrici in soluzioni solide tra il granato di gallio ed ittrio e quello di ferro ed ittrio nel campo delle concentrazioni di ferro relativamente basse. L'esame dello spettro EPR a varie concentrazioni di ferro permette di determinare la variazione della concentrazione degli ioni ferrici isolati, cioè lontani da altri ioni magnetici, in funzione della concentrazione totale del ferro presente e di ricavare in questo modo un valore approssimato della distanza alla quale si trasmettono interazioni di scambio forti tra ioni ferrici nella struttura del granato. Lo studio delle soluzioni a più alta concentrazione permette inoltre di ottenere delle indicazioni sulle caratteristiche magnetiche dei gruppi di ioni ferrici legati da interazioni di scambio.

#### PARTE SPERIMENTALE

Le soluzioni solide tra il granato di ittrio e gallio e quello di ittrio e ferro sono state preparate a partire dagli ossidi puri, mescolandoli e macinandoli con cura e riscaldando poi la miscela per 24 ore a 1300 °C. Il materiale, macinato e mescolato di nuovo, è stato riscaldato per altre 24 ore a 1400 °C. I campioni così ottenuti, sottoposti a diffrazione dei raggi X, sono risultati omogenei e di struttura cristallina corretta.

Si sono studiati solamente i campioni aventi una concentrazione di ferro  $f \leq 0,3$ , dove con  $f$  si indica la frazione molare del ferro rispetto ai cationi presenti nei siti (*a*) e (*d*) del granato, perché per valori più elevati di  $f$  lo spettro EPR non è più misurabile a causa di uno sbilanciamento del ponte a microonde dello spettrometro.

Gli spettri EPR sono stati misurati con uno spettrometro Varian V<sub>4502-12</sub> operante in banda X ( $\nu \approx 9,52$  KMHz), con una modulazione di 100 KHz. La temperatura dei campioni poteva essere variata tra 100° e 575 °K con un accessorio commerciale a temperatura variabile. I valori di  $g$  sono stati ottenuti per confronto con DPPH policristallino.

#### RISULTATI E DISCUSSIONE

Lo spettro EPR delle soluzioni solide varia con la concentrazione del ferro. In fig. 1 sono riportati gli spettri EPR di alcuni campioni a diverse concentrazioni di ferro. Le soluzioni diluite presentano uno spettro complesso (curva *a*). Nello spettro di campioni a concentrazione media (curva *b*), accanto agli assorbimenti caratteristici delle soluzioni diluite, compare un ulteriore assorbimento centrato a circa 3345 G, che diviene sempre più intenso con l'aumentare di  $f$ , fino a che rimane l'unico assorbimento osservabile (curva *c*).

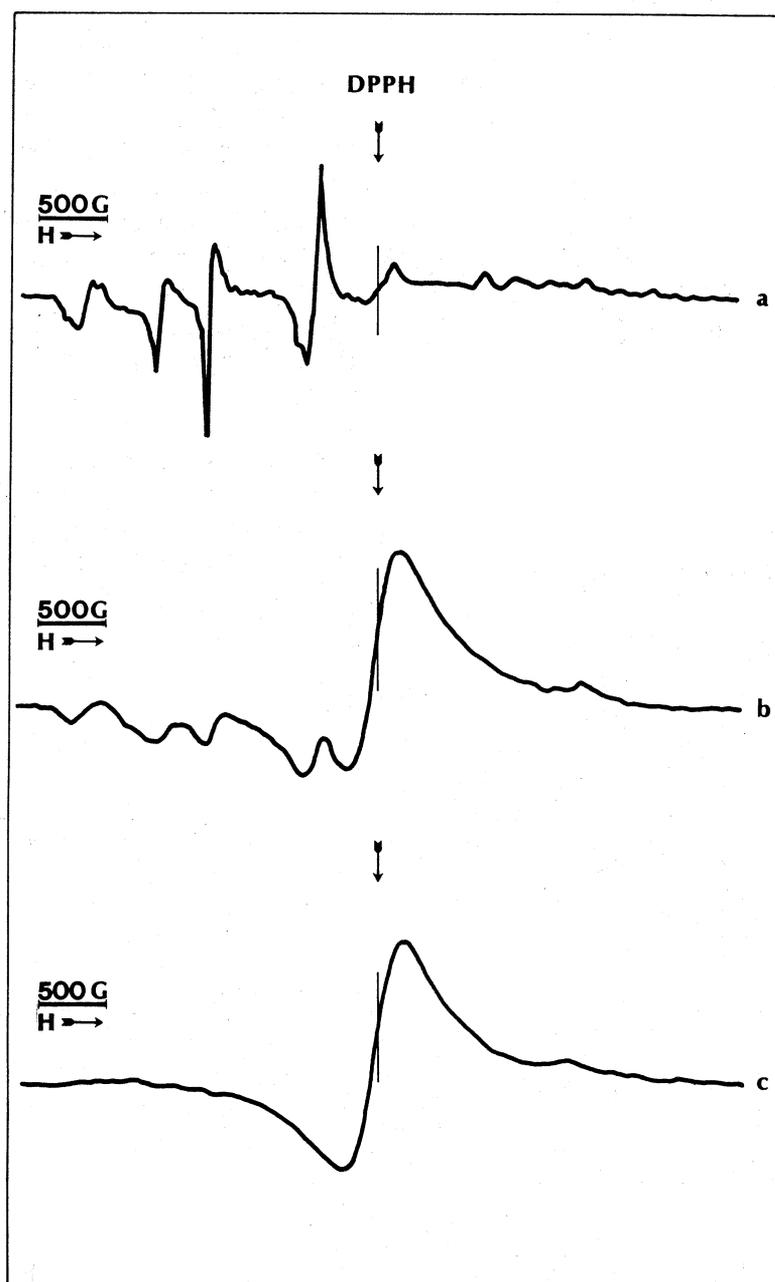


Fig. 1. - Spettri EPR delle soluzioni solide  $Y_3Ga_5O_{12}-Y_3Fe_5O_{12}$ :  
 (a)  $f = 0,005$ ; (b)  $f = 0,05$ ; (c)  $f = 0,1$ .

Lo spettro EPR osservato nei campioni a bassa concentrazione di ferro è senza dubbio da attribuire a ioni ferrici isolati nel granato di ittrio e gallio. In questa struttura gli ioni ferrici possono occupare sia i siti (a) che i siti (d) che possiedono simmetrie locali  $C_{3i}$  e  $S_4$ : perciò gli ioni ferrici in questi siti

sono soggetti ad un campo cristallino a simmetria assiale. Lo spettro EPR degli ioni ferrici in questo composto è stato studiato in cristalli singoli; per il parametro assiale di zero field splitting si sono ottenuti i valori  $D = -0,1294$  per gli ioni (a) e  $D = -0,0880 \text{ cm}^{-1}$  per gli ioni (d) [6]. In base ai valori di  $D$  si può calcolare la posizione degli assorbimenti più intensi nello spettro di campioni costituiti da polveri facendo uso di grafici pubblicati da vari Autori [7, 8, 9]. Gli assorbimenti osservati corrispondono bene a quelli previsti per gli ioni nei siti (a) mentre quelli degli ioni nei siti (d) sono assenti. In soluzioni molto diluite si è però trovato un rapporto di 10/1 tra il ferro nei siti (a) e quello nei siti (d) a causa di una spiccata preferenza del ferro per le posizioni ottaedriche [6]. Gli assorbimenti dello spettro delle polveri sono assai meno intensi di quelli misurati su cristalli singoli di uguale composizione a causa della anisotropia dello spettro: l'assenza degli assorbimenti dovuti agli ioni ferrici nei siti (d) è perciò da attribuire alla loro bassa concentrazione nelle soluzioni diluite.

In fig 2 è riportata, in funzione della concentrazione del ferro, la intensità relativa dello spettro degli ioni isolati, ottenuta calcolando il primo momento

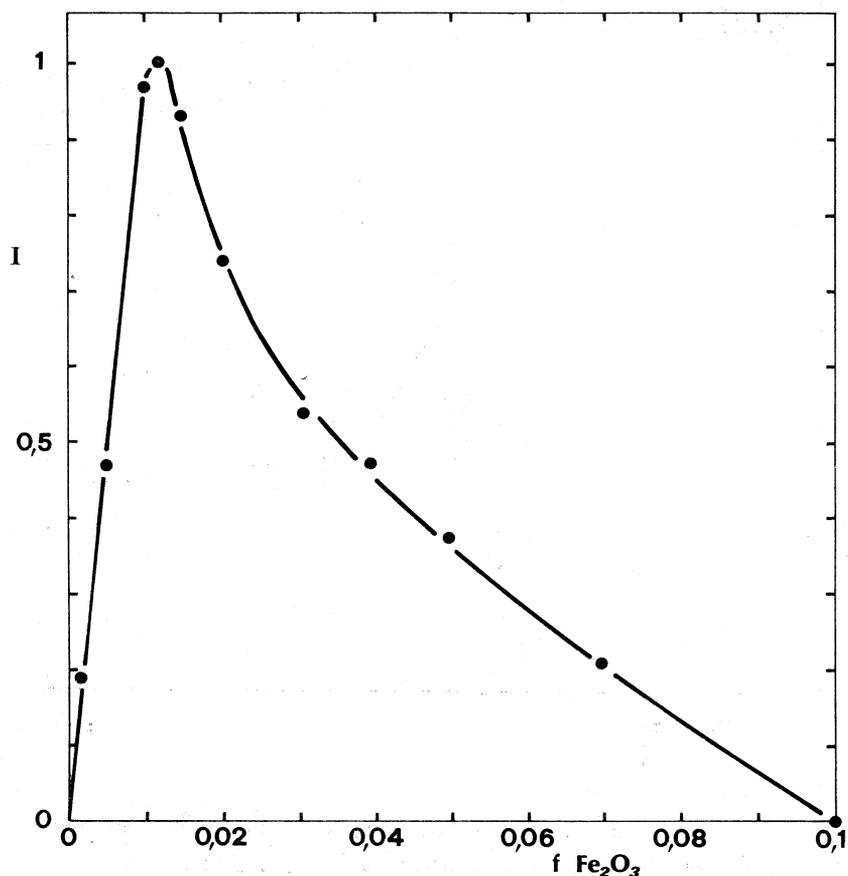


Fig. 2. - Intensità relativa a temperatura ambiente dello spettro EPR degli ioni isolati in funzione della concentrazione del ferro.

dello spettro [10] sulla base dell'assorbimento intenso e quasi simmetrico centrato a circa 2100 G: essa aumenta gradualmente con  $f$  fino al valore  $f \approx 0,012$  e poi diminuisce. Questo andamento è dovuto alla presenza di interazioni di scambio che modificano sostanzialmente lo spettro degli ioni ferrici quando essi sono legati con uno o più ioni magnetici vicini [11]. Nei campioni a bassa concentrazione di ferro quasi tutti gli ioni ferrici sono isolati, ma a concentrazioni più elevate una frazione crescente di ioni ferrici è legata ad almeno uno ione vicino. Perciò la concentrazione degli ioni isolati dapprima aumenta con  $f$  ma, superato un valore critico di  $f$ , diminuisce. Il valore di  $f$  corrispondente al massimo della concentrazione degli ioni isolati, e pertanto alla intensità massima del loro spettro, può essere ottenuto da considerazioni statistiche come già mostrato per sistemi analoghi [12]. In questo caso però la trattazione deve essere modificata a causa della esistenza di due siti tra i quali gli ioni ferrici si distribuiscono in modo non uniforme. A questo scopo occorre definire la frazione molare degli ioni ferrici nei siti ( $a$ ) e ( $d$ ) oltre a quella totale  $f$ . Indicando con  $N_a^0$  e  $N_d^0$  il numero totale di siti cationici ( $a$ ) e ( $d$ ) presenti in un dato campione e con  $N_a$  ed  $N_d$  il numero dei siti ( $a$ ) e ( $d$ ) occupati da ioni ferrici, le frazioni molari del ferro nei siti ottaedrici e tetraedrici sono date da:

$$(1) \quad f_a = N_a/N_a^0 \quad f_d = N_d/N_d^0$$

e sono legate alla frazione molare totale dalla relazione:

$$(2) \quad f = \frac{2}{5} f_a + \frac{3}{5} f_d$$

dato che  $N_d^0 = \frac{3}{2} N_a^0$ . Se si ammette che ogni ione ferrico in un sito ( $a$ ) sia soggetto ad interazioni di scambio abbastanza forti da modificarne lo spettro EPR con gli  $m$  siti ( $a$ ) e gli  $n$  siti ( $d$ ) più vicini, la frazione molare di ioni ferrici ( $a$ ) isolata è data da [12]:

$$(3) \quad f_a^0 = f_a (1 - f_a)^m (1 - f_d)^n.$$

Ponendo nella relazione precedente  $f_a = \alpha f$  e  $f_d = \beta f$ , differenziando rispetto ad  $f$ , uguagliando a zero e trascurando i termini in  $f^2$  perché molto minori di quelli in  $f$  (per  $f \ll 1$ ), si ricava che  $f_a^0$  presenta un massimo per un valore di  $f$  dato da:

$$(4) \quad f = \frac{1}{\alpha + \beta + \alpha m + \beta n}.$$

La equazione (4) non consente di ricavare un valore di  $m$  perché contiene altre incognite. Il loro numero può essere ridotto esprimendo  $\beta$  in funzione di  $\alpha$  per mezzo della equazione (2) e supponendo che il raggio d'azione delle forze di scambio ( $a$ )-(d) sia circa lo stesso che per le forze ( $a$ )-(a): questa ipotesi è giustificata se si tiene conto che le interazioni tra ioni lontani si trasmettono

tramite un numero alto di anioni intermedi e non dovrebbero dipendere in maniera determinante dalle posizioni reciproche dei due ioni. In base a questa ipotesi si ottiene  $n = \frac{3}{2}m$ , dato il rapporto numerico tra i siti ( $a$ ) e ( $d$ ) in uno stesso volume. Con le precedenti semplificazioni si ottiene:

$$(5) \quad f = \frac{6}{10 + 2\alpha + 15m}$$

da cui si ricava:

$$(6) \quad m = \frac{6 - (10 + 2\alpha)f}{15f}$$

Secondo la equazione (6) il valore di  $m$  dipende da quello di  $\alpha$ , ma essendo  $f \ll 1$ , questa dipendenza è molto ridotta. Se si ammette che anche per la soluzione di composizione  $f = 0,012$  si abbia  $N_a/N_d \approx 10$  come ricavato per soluzioni più diluite [6], si ottiene  $\alpha = 2,27$  ed  $m = 32$ . In base al valore di  $m$  così ottenuto ed alle posizioni degli ioni a coordinazione ottaedrica nel

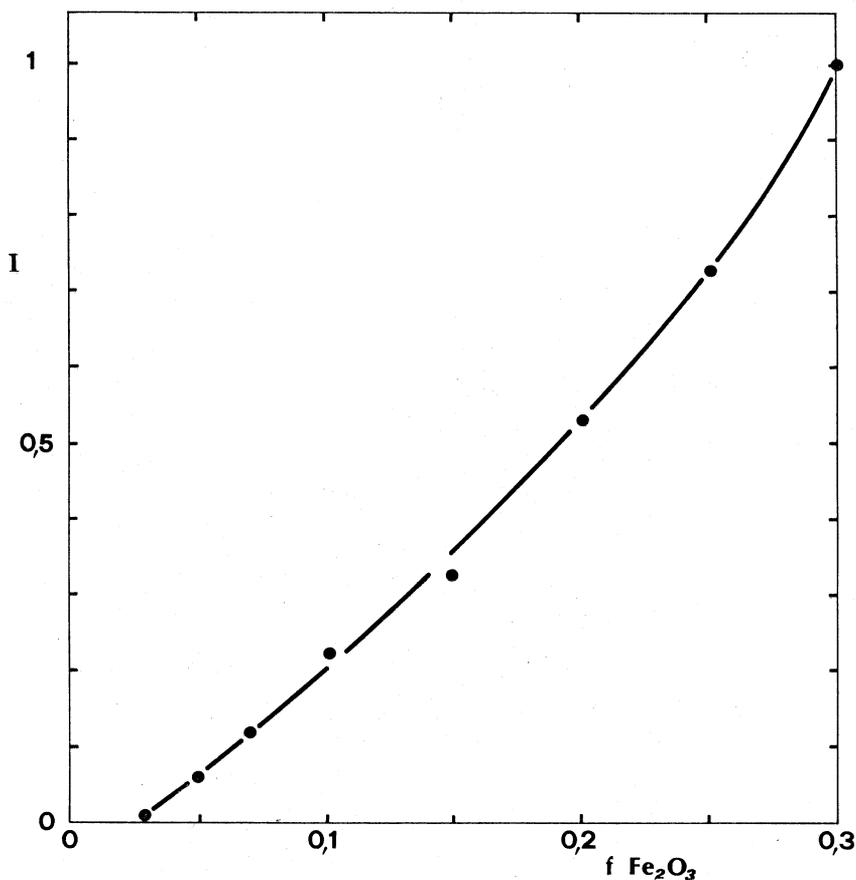


Fig. 3. - Intensità relativa a temperatura ambiente dello spettro EPR degli ioni associati in funzione della concentrazione del ferro.

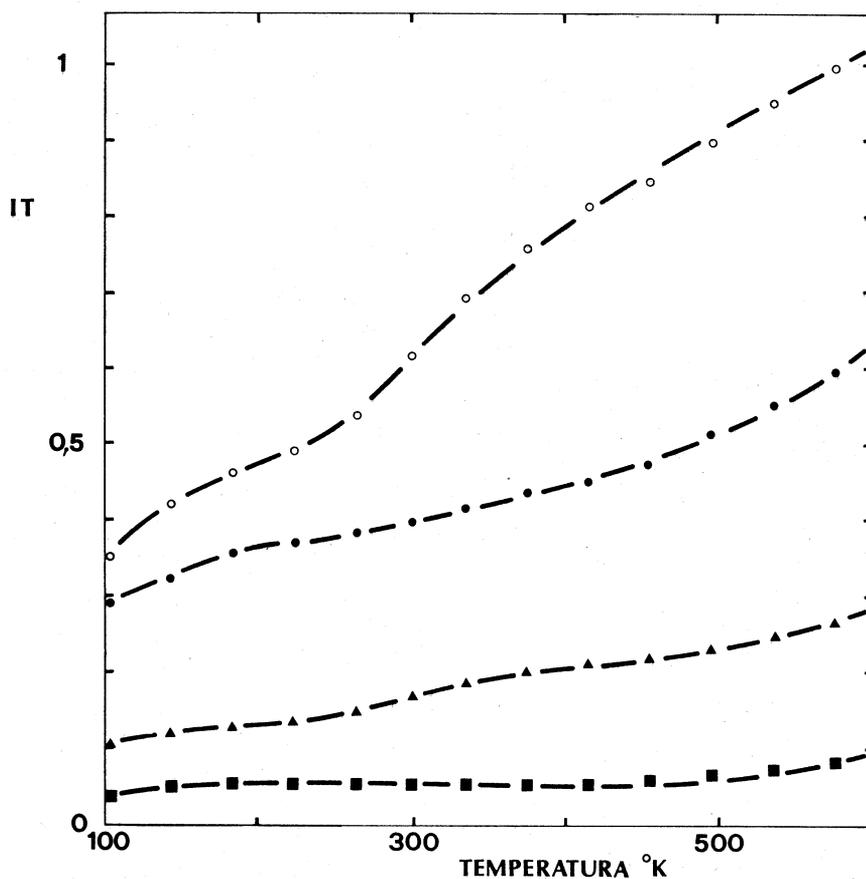


Fig. 4. - Variazione di IT in funzione della temperatura per gli spettri EPR degli ioni associati di diversi campioni: ■  $f = 0,05$ ; ▲  $f = 0,1$ ; ●  $f = 0,2$ ; ○  $f = 0,3$ .

reticolo del granato si può stabilire che le interazioni di scambio si trasmettono da un generico ione ( $a$ ) fino ai vicini del terzo ordine alla distanza di  $0,71 r$  ( $r =$  lato cella cubica) per un totale di 26 ioni. Infatti se si includono anche i vicini del quarto ordine alla distanza di  $0,83 r$  si ottiene un totale di 50 ioni, troppo superiore al valore sperimentale. Essendo il lato della cella cubica del granato di gallio ed ittrio  $r = 12,273 \text{ \AA}$  [13], il raggio d'azione delle interazioni di scambio tra ioni ferrici risulta di circa  $8,7 \text{ \AA}$ .

L'assorbimento simmetrico di forma circa Lorentziana centrato a circa  $3345 \text{ G}$  che si osserva nei campioni con  $f \geq 0,1$  è da attribuire a ioni ferrici legati da interazioni di scambio forti, tali da modificare completamente lo spettro rispetto a quello degli ioni isolati. In precedenti lavori sullo spettro EPR di ioni magnetici in soluzione solida in composti diamagnetici si è mostrato che questo spettro non è dovuto a coppie di ioni ma a gruppi di ioni più numerosi [12, 14, 15, 16]. Infatti le coppie producono uno spettro molto anisotropo e troppo poco intenso per potere essere osservato in uno spettro di polveri: queste conclusioni possono essere applicate anche al sistema in esame.

La intensità dello spettro degli ioni associati aumenta regolarmente con  $f$ , come mostrato in fig. 3. Questo andamento dimostra che quasi tutti gli ioni ferrici nelle soluzioni concentrate forniscono un contributo allo spettro degli ioni associati, mentre la concentrazione degli ioni isolati e delle coppie è trascurabile.

Il valore del prodotto  $IT$  ( $I$  = intensità,  $T$  = temperatura assoluta) per lo spettro degli ioni associati è riportato in fig. 4 in funzione della temperatura. Esso è praticamente indipendente da  $T$  per campioni a bassa concentrazione di ferro mentre aumenta con  $T$  per concentrazioni elevate. Questo comportamento è caratteristico di soluzioni solide di composti antiferromagnetici in sostanze diamagnetiche [17, 18]. Il risultato precedente può essere giustificato considerando la distribuzione degli ioni ferrici tra i siti ( $a$ ) e ( $d$ ) della soluzione solida. Infatti la tendenza degli ioni ferrici ad occupare preferenzialmente i siti ( $a$ ), molto accentuata nelle soluzioni diluite, si attenua nelle soluzioni più concentrate: in soluzioni con  $f$  compreso tra 0,4 e 0,8 gli ioni nei siti ( $a$ ) sono in numero circa uguale a quelli nei siti ( $d$ ) [19].

Si può supporre perciò che nei campioni più concentrati da noi esaminati il numero di ioni ferrici nei siti ( $d$ ) sia di poco inferiore a quello nei siti ( $a$ ). In questa situazione le proprietà dei vari gruppi di ioni sono dominate dalle forti interazioni antiferromagnetiche tra ioni vicini ( $a$ ) e ( $d$ ).

Gli Autori ringraziano vivamente i proff. G. B. Bonino e V. Lorenzelli per l'interesse mostrato alla presente ricerca.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] E. E. ANDERSON (1964) - « Phys. Rev. », 134 A, 1581.
- [2] M. S. SCHIEBER (1967) - In « Experimental Magnetochemistry », E. P. Wohlfart ed., North Holland, Amsterdam, Vol. VIII, p. 354.
- [3] S. GELLER e M. A. GILLO (1957) - « Acta Cryst. », 10, 239.
- [4] S. GELLER, H. J. WILLIAMS, G. P. ESPINOSA e R. C. SHERWOOD (1964) - « Bell Syst. Techn. J. », 43, 565.
- [5] W. LOW e E. L. OFFENBACHER (1965) - In « Solid State Physics », F. Seitz e D. Turnbull ed., Acad. Press. New York, vol. 17, p. 135.
- [6] S. GESCHWIND (1961) - « Phys. Rev. », 121, 363.
- [7] T. I. BARRY (1967) - « NPL Report, IMU Ex », 6.
- [8] R. D. DOWSING e J. F. GIBSON (1969) - « J. Chem. Phys. », 50, 294.
- [9] R. AASA (1970) - « J. Chem. Phys. », 52, 3919.
- [10] S. J. WYARD (1965) - « J. Sci. Instr. », 42, 769.
- [11] J. OWEN e E. A. HARRIS (1972) - In « Electron Paramagnetic Resonance », S. Geschwind ed., Plenum Press, New York, p. 427.
- [12] F. GESMUNDO e C. DE ASMUNDIS (1972) - « J. Phys. Chem. Solids », 33, 1861.
- [13] M. A. GILLO e S. GELLER (1958) - « Phys. Rev. », 110, 73.
- [14] F. GESMUNDO e C. DE ASMUNDIS (1973) - « J. Phys. Chem. Solids », 34, 637.
- [15] F. GESMUNDO e P. F. ROSSI (1973) - « J. Solid State Chem. », 8, 287.
- [16] F. GESMUNDO e P. F. ROSSI (1973) - « J. Solid State Chem. », 8, 297.
- [17] C. P. POOLE e J. F. ITZEL (1964) - « J. Chem. Phys. », 41, 287.
- [18] F. S. STONE e J. C. VICKERMAN (1964) - « Trans. Farad. Soc. », 67, 316.
- [19] S. GELLER, J. A. CAPE, G. P. ESPINOSA e D. H. LESLIE (1966) - « Phys. Rev. », 148, 522.