

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای

رساله دکتری فیزیک حالت جامد

سنتز و مشخصه یابی نانو ساختارهای چند فروئی بر پایه فریت بیسموت

نگارنده: محمد رنجبر

استاد راهنما:

دکتر محمد ابراهیم قاضی

استاد مشاور:

دکتر مرتضی ایزدی فرد

بهمن ۱۳۹۷



مدیریت تحصیلات تکمیلی

باسمه تعالی

شماره:

تاریخ:

ویرایش:

فرم شماره ۱۲: صورت جلسه نهایی دفاع از رساله دکتری (Ph.D)

(ویژه دانشجویان ورودی های ۹۴ و ما قبل)

بدینوسیله گواهی می شود آقای/خانم دانشجوی دکتری رشته به شماره دانشجویی
ورودی ماه سال در تاریخ از رساله نظری / عملی خود با عنوان :
دفاع و با اخذ نمره به درجه : نائل گردید.

- الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰ ☐ ب) درجه بسیار خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۷ ☐
ج) درجه خوب: نمره ۱۶/۹۹ - ۱۵ ☐ د) غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد ☐
ه) رساله نیاز به اصلاحات دارد ☐

ردیف	هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
	دکتر	استاد/استاد راهنما		
	دکتر	مشاور/مشاورین		
	دکتر	استاد مدعو داخلی / خارجی		
	دکتر	استاد مدعو داخلی / خارجی		
	دکتر	استاد مدعو داخلی / خارجی		
	دکتر	سرپرست (نماینده) تحصیلات تکمیلی دانشکده		

مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه:

ضمن تأیید مراتب فوق مقرر فرمائید اقدامات لازم در خصوص انجام مراحل دانش آموختگی آقای/خانم بعمل آید.

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده :

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تقدیم اثر

تقدیم بہ ردر،

اکوہ (ستوار

تقدیم بہ مایور

گل عینہ بہار

و تقدیم بہ مسر مہربانم

کہ محفوری در زندگیم نشانہ نظر لطف خدایہ کو جلترب بندہ خودئی است

و با (محرر) تقدیم بہ مایور عزیز مسر کہ بہ واقع مایور مہربان برانم است.

تشکر و قدردانی

پیش از همه خداوند بزرگ را شاکرم به خاطر تمام الطاف و مهربانی‌هایش در تمام دوران زندگیم و بخصوص در این مرحله از زندگی که با وجود تمام مشکلات، سخت‌ها را بر من آسان کرد؛ و از اساتید گرامی و فرزانه جناب آقایان دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد متشکرم که در شرایطی که می‌توانم به جرات بگویم از سخت‌ترین دوره‌های زندگیم بود با صبر زیاد کوتاهی‌های مرا تحمل کردند و با راهنمایی‌های به موقع و پیگیری‌های موثرشان باعث شدند این دوره را به سر رسانده و از این مرحله گذر کنم، و از علم این دو استاد بزرگوار بهره‌های بسیار برده و بر دانسته‌هایم افزوده شود. همچنین از پدر و مادرم ممنونم که در تمام مراحل زندگیم بی هیچ چشم داشتی مرا حمایت کردند و آرامش مرا بر راحتی خودشان مقدم دانستند، به امید اینکه بتوانم مهرشان را جبران کنم. بر خود واجب می‌بینم از مادر گرامی همسر عزیزم نیز که در این مدت همچون مادر خودم با دلسوزی و محبت تمام کوتاهی‌های مرا تحمل کرد و با مهربانی به من در ادامه مسیر امید داد و مرا مانند فرزند خویش مورد محبت و لطف قرار داد نیز سپاسگزاری کنم. از همسر مهربانم سپاس گذارم که در شرایطی سخت با تمام کمبودها مرا برای همراهی برگزید و در مشکلات تنه‌ایم نگذاشت، دلسرد نشد و دلسردم نکرد. هر چند سالهای گذشته باز نمی‌گردد اما امیدوارم در ادامه راه بتوانم همراه خوبی برای او باشم و لطف و مهربانی‌هایش را جبران نمایم. هر چند این جملات حتی گوشه کوچکی از محبت‌های بی دریغ این عزیزان را جبران نمی‌کند اما با توکل بر خدای بزرگ امیدوارم در ادامه راه زندگی توفیق جبران محبت‌ها و زحماتشان نصیبم شود. در آخر از خدای بزرگ می‌خواهم به من توفیق دهد در ادامه راه شاگرد خوبی برای اساتید بزرگوام، فرزند صالحی برای پدر و مادر و مادر عزیز همسر و همراه و پشتوانه خوبی برای همسر مهربانم باشم.

تعهد نامه

اینجانب محمد رنجبر دانشجوی دوره دکتری رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه سنتز و مشخصه‌یابی نانو ساختارهای چندفروئی بر پایه فریت بیسموت تحت راهنمایی آقایان دکتر محمد ابراهیم قاضی و مرتضی ایزدی فرد متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تاثیر گذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاقی انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این پژوهش نانوذرات فریت بیسموت به روش شیمیایی سل-ژل با استفاده از نیترات‌های فلزی آهن و بیسموت به عنوان منبع کاتیون‌های فلزی و مخلوط ۲-متوکسی اتانول و اسید استیک به عنوان حلال سنتز شدند. در بخش اول این رساله اثر دمای خشک سازی محلول در دماهای 80°C ، 100°C ، 120°C و 150°C بر خواص ساختاری، اپتیکی، دی‌الکتریکی و مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس و آنالیزهای دی‌الکتریکی نشان می‌دهد که نمونه خشک سازی شده در دمای 120°C بیشترین مقدار فریت بیسموت خالص و کمترین تغییرات ثابت دی‌الکتریک را با افزایش فرکانس از ۲۰ تا ۱۰۰۰۰ هرتز نشان می‌دهد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد که با افزایش دمای خشک سازی اندازه متوسط دانه افزایش می‌یابد. نتایج آنالیز ویژگی‌های مغناطیسی نشان می‌دهد که نمونه‌های خشک شده در دماهای مختلف همگی دارای حلقه پسماند مغناطیسی هستند که به اشباع رسیده‌اند. مقدار مغناطش اشباع در نمونه‌های خشک شده در دماهای 80°C تا 120°C تقریباً به یکدیگر نزدیکند در حالیکه نمونه خشک شده در دمای 150°C مغناطش اشباع بزرگتری نسبت به دیگر نمونه‌ها دارد که این امر می‌تواند در نتیجه وجود فازهای ثانویه مغناطیسی در این نمونه باشد.

در بخش دوم این رساله به منظور بهینه سازی شرایط سنتز و کاهش مقدار فاز ثانویه با انتخاب دمای 120°C به عنوان بهینه دما برای خشک سازی محلول به بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص ساختاری، درصد خلوص، ویژگی‌های دی‌الکتریکی و مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت پرداخته شد. نتایج بررسی الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف نشان می‌دهد نمونه بازپخت شده در دمای 800°C با حدود ۱ درصد، کمترین مقدار ناخالصی و بیشترین مقدار فاز خالص فریت بیسموت را دارا می‌باشد. نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت، اندازه متوسط دانه افزایش می‌یابد و نمونه بازپخت شده در دمای 800°C بزرگترین اندازه دانه را دارا می‌باشد.

نتایج بررسی‌های مغناطیسی نشان می‌دهد که نمونه‌های بازپخت شده در دماهای 500°C تا 700°C دارای حلقه‌های پسماند مغناطیسی اشباع شده می‌باشند در حالی که مغناطش نمونه بازپخت شده در دمای 800°C با افزایش میدان مغناطیسی اعمالی به صورت خطی افزایش می‌یابد و در بازه میدان‌های اعمالی به اشباع نمی‌رسد. این نتایج با نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی که نشان می‌دهد اندازه دانه در نمونه‌های بازپخت شده در دماهای 500°C تا 700°C اندازه دانه کوچکتری نسبت به دوره تناوب ساختار چرخشی اسپینی فریت بیسموت دارند اما نمونه بازپخت شده در دمای 800°C با اندازه دانه خیلی بزرگتر از دوره تناوب ساختار اسپینی فریت بیسموت داشته و در نتیجه این نمونه ویژگی مغناطیسی فریت بیسموت حجمی را از خود نشان می‌دهد.

با توجه به نتایج بخش‌های قبلی دمای خشک‌سازی 120°C و دمای کلسینه 800°C با مدت بازپخت ۴ ساعت شرایط بهینه سنتز نانوذرات فریت بیسموت با بیشترین درصد خلوص تعیین شدند. در ادامه به منظور بهبود ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت، اثر آلیش عناصر نیکل و منیزیم در جایگاه یون‌های آهن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه‌های فریت بیسموت سنتز شده نشان می‌دهد که آلیش عناصر نیکل و منیزیم در جایگاه آهن موجب می‌شود که میزان فازهای ثانویه در نمونه‌های آلائیده نسبت به نمونه خالص افزایش زیادی پیدا می‌کند. نتایج بررسی‌های دی‌الکتریکی نشان می‌دهد که آلیش این عناصر موجب افزایش ثابت دی‌الکتریک در نمونه می‌شود. نتایج بررسی‌های مغناطیسی نشان می‌دهد آلیش عناصر دو ظرفیتی نیکل و منیزیم در جایگاه یون‌های آهن موجب افزایش خاصیت فرومغناطیس در نمونه بشود که این افزایش مغناطش می‌تواند به دلیل تفاوت گشتاور مغناطیسی یون‌های آلیش شده با گشتاور مغناطیسی یون‌های آهن موجود در ساختار فریت بیسموت باشد. دلیل دیگری که می‌تواند منجر به افزایش مغناطش در نمونه‌های آلائیده بشود وجود فازهای ثانویه در نمونه‌های آلائیده می‌باشد.

کلمات کلیدی: BiFeO_3 ، فریت بیسموت، فروالکتریک، چند فروئی، جفت شدگی مغناطوالکتریک

خواص مغناطیسی، خواص دیالکتریک، روش سل-ژل

مقالات مستخرج از رساله

مقالات ارائه شده در مجله

(۱) رنجبر، محمد؛ قاضی، محمدابراهیم؛ ایزدی فرد، مرتضی، " بررسی اثر دمای خشکاندن بر ویژگیهای ساختاری، دی الکتریکی، اپتیکی و مغناطیسی نانوذرات BiFeO_3 سنتز شده به روش سل-ژل"، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران.

(۲) M. Ranjbar, M.E. Ghazi, M. Izadifard, "Investigation of the annealing temperature effect on structural, morphology, dielectric and magnetic properties of BiFeO_3 nanoparticles", Physica C: Superconductivity and its applications, 549 (2018) 73–76.

(۳) M. Ranjbar, M.E. Ghazi, M. Izadifard, "Investigation the Effect of Ni-Mg Co-Substitution on the Structural, Optical and Magnetic Properties of BiFeO_3 Nanoparticles Grown by Sol-Gel" submitted, Journal of Materials Science: Materials in Electronics.

مقالات ارائه شده در کنفرانس:

(۱) محمد رنجبر، محمد ابراهیم قاضی، مرتضی ایزدی فرد، " بررسی اثر دمای خشک سازی بر خواص ساختاری و اپتیکی نانوذرات فریت بیسموت " بیست و سومین گردهمایی فیزیک ماده چگال و مدرسه فازهای توپولوژیک ماده، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، ۲۷-۲۹ اردیبهشت ۱۳۹۶.

(۲) محمد رنجبر، محمد ابراهیم قاضی، مرتضی ایزدی فرد، "بررسی اثر جانشانی نیکل بر خواص ساختاری و دی الکتریکی نانوذرات فریت بیسموت تهیه شده به روش سل-ژل"، بیست و ششمین همایش ملی کانی شناسی و بلورشناسی ایران، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره) قزوین، ۳ بهمن ۱۳۹۷.

فهرست مطالب

۱- مقدمه	۱
۱-۱- فروتیک:	۲
۲-۱- رابطه قطبش و میدان الکتریکی:	۳
۳-۱- فروالکتریسیته:	۵
۱-۳-۱- تقارن بلوری:	۷
۲-۳-۱- ویژگیهای فروالکتریکها:	۸
۴-۱- چند فروئیها (multiferroics):	۱۱
۵-۱- مغناطوالکتریک :	۱۳
۱-۵-۱- تاریخچه:	۱۳
۲-۵-۱- انواع مواد چندفروئی [۴, ۶-۸]:	۱۴
۳-۵-۱- مکانیسم اثر مغناطوالکتریک در چند فروئیهای نوع ۱ [۹, ۱۰]:	۱۵
۴-۵-۱- مکانیسم اثر مغناطوالکتریک در چند فروئیهای نوع ۲ [۹, ۱۰]:	۱۵
۲- مروری بر کارهای پیشین	۱۹
۱-۲- مقدمه	۲۰
۲-۲- روشهای تولید ساختارهای $BiFeO_3$	۲۱
۱-۲-۲- روشهای فیزیکی:	۲۱

۲۴	۲-۲-۲- روشهای شیمیایی؛
۲۵	۳-۲- ساختارهای مختلف فریت بیسموت
۲۵	۱-۳-۲- لایه نازک
۴۲	۲-۳-۲- ساختارهای صفر بعدی و یک بعدی فریت بیسموت
۵۱	۳- مواد و روشها
۵۲	۱-۳- مقدمه
۵۲	۲-۳- روش و مواد مورد استفاده برای تهیه نانو ذرات فریت بیسموت:
۵۴	۳-۳- مشخصه یابی ساختاری
۵۵	۱-۳-۳- پراش پرتو ایکس
۵۸	۲-۳-۳- نرم افزار X'pert
۶۵	۳-۳-۳- تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM):
۶۷	۴-۳- مشخصه یابی اپتیکی
۶۸	۵-۳- مطالعه خواص دیالکتریکی
۷۱	۴- نتایج و بحث
۷۲	۱-۴- مقدمه
۷۲	۲-۴- مطالعه اثر دمای خشک سازی
۷۲	۱-۲-۴- تهیه محلول
۷۳	۲-۲-۴- خشک سازی محلول

۳-۲-۴- تهیه نمونه‌ها و آماده سازی جهت بررسی خواص	۷۴
۴-۲-۴- بررسی خواص ساختاری و ریخت شناسی نانوذرات فریت بیسموت تهیه شده در	
دماهای خشک سازی مختلف	۷۵
۵-۲-۴- بررسی اثر دمای خشک سازی بر خواص اپتیکی نانوذرات فریت بیسموت	۸۱
۶-۲-۴- بررسی اثر دمای خشک سازی بر خواص دیالکتریکی نانو ذرات فریت بیسموت.....	۸۳
۷-۲-۴- بررسی اثر دمای خشک سازی بر خواص مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت	۸۸
۳-۴- مطالعه اثر دمای بازپخت	۹۱
۱-۳-۴- بازپخت نمونه‌ها و آماده سازی جهت بررسی خواص	۹۳
۲-۳-۴- بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص ساختاری نانوذرات فریت بیسموت	۹۴
۳-۳-۴- بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص دیالکتریکی نانوذرات فریت بیسموت	۱۰۲
۴-۳-۴- مطالعه اثر دمای بازپخت بر ویژگیهای مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت.....	۱۰۸
۴-۴- مطالعه اثر جانشانی عناصر نیکل و منیزیم بر خواص نانوذرات فریت بیسموت.....	۱۱۲
۱-۴-۴- فرآیند تهیه محلول برای سنتز نانو ذرات فریت بیسموت آلائیده با نیکل و منیزیم	
.....	۱۱۶
۲-۴-۴- مطالعه اثر آلائش نیکل و منیزیم بر خواص ساختاری نانوذرات فریت بیسموت.	۱۱۸
۳-۴-۴- بررسی اثر آلائش نیکل و منیزیم بر خواص اپتیکی نانوذرات فریت بیسموت.....	۱۲۵
۴-۴-۴- بررسی اثر آلائش نیکل و منیزیم بر خواص دیالکتریکی نانوذرات فریت بیسموت	
.....	۱۲۸

۴-۴-۵- بررسی اثر آلاینش نیکل و منیزیوم بر ویژگیهای مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت

۱۳۶

۵- نتیجه گیری و کارهای آینده ۱۴۱

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ نمودار قطبش برحسب میدان الکتریکی برای یک دیالکتریک نوعی..... ۳
- شکل ۲-۱ نمودار قطبش الکتریکی برحسب میدان الکتریکی برای یک پارالکتریک نوعی..... ۴
- شکل ۳-۱ نمودار قطبش الکتریکی برحسب میدان الکتریکی اعمالی برای یک فروالکتریک نوعی... ۵
- شکل ۴-۱ تقسیم بندی بلورها بر اساس تقارن بلوری و گروههای الکتریکی..... ۸
- شکل ۵-۱: انواع مواد دو فروئی ممکن تولید شده از فروالاستیک، فرومغناطیس و فروالکتریک..... ۱۲
- شکل ۶-۱: مغناطوالکتریکها ارتباط دهنده خاصیت الکتریکی با میدان مغناطیسی و خاصیت مغناطیسی با میدان الکتریکی هستند..... ۱۳
- شکل ۱-۲: طرح واره فرآیند لایه نشانی به روش لیزر پالسی..... ۲۳
- شکل ۲-۲: طرح واره از روش لایه نشانی کندوپاش فرکانس رادیویی..... ۲۴
- شکل ۳-۲ طیف پراش پرتوی ایکس تهیه شده از لایه‌های فریت بیسموت بر روی زیر لایه‌های مختلف [۲۰]..... ۲۷
- شکل ۴-۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از لایه نازک فریت بیسموت بر روی زیر لایه‌های مختلف [۲۰]..... ۲۸
- شکل ۵-۲: ثابتهای اپتیکی (k و n) لایه‌های فریت بیسموت لایه نشانی شده روی زیر لایه سیلیکون. شکل داخلی a ضریب جذب α و شکل b مربوط به گاف نواری لایه است [۲۰]..... ۲۹
- شکل ۶-۲: طرح پراش پرتوی ایکس تهیه شده از لایه فریت بیسموت. (a) طرح پراش پرتوی ایکس تهیه شده از زیر لایه LNO/Si و (b) و (c) لایه‌های فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای 500°C و

۶۰۰ °C [۳۸] ۳۰

شکل ۷-۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از سطح لایه‌های نازک فریت بیسموت بازپخت

شده در دماهای مختلف [۳۸] ۳۱

شکل ۸-۲: (a) الگوی xps مربوط به Fe 2p و (b) بخش Fe 2p 3/2 الگوی xps نمونه‌های

بازپخت شده در دماهای مختلف [۳۸] ۳۳

شکل ۹-۲: نمودار J-E لایه‌های فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای (a) ۵۰۰ °C و (b) °C

۶۰۰. شکل داخلی طرح شماتیک قطعه تهیه شده برای آنالیز دیودی لایه‌های فریت بیسموت [۳۸] ۳۴

شکل ۱۰-۲: طرح پراش پرتوی ایکس تهیه شده از نمونه‌های فریت بیسموت آلائیده با عناصر فلزات

واسطه مختلف [۳۹] ۳۶

شکل ۱۱-۲: آنالیز xps تهیه شده از نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلائیده با عناصر واسطه

مختلف (Ti, Ni و Cr). خطوط نقطه چین جایگاه تقریبی قله‌های Fe 2P 3/2 مربوط به حالت‌های

اکسایش ۳+ (۷۱۱ eV) و ۲+ (۷۰۹ eV) یونهای آهن را نشان می‌دهد [۳۹] ۳۷

شکل ۱۲-۲: نمودار حلقه پسماند مغناطیسی ساختارهای فریت بیسموت خالص و آلائش یافته با

عناصر واسطه [۳۹] ۳۸

شکل ۱۳-۲: منحنی مغناطش تحت میدان سرد ساختار BiFeO₃ آلائش یافته با Mn (نمودار بالا)،

آلائش یافته با Cr (نمودار میانی) آلائش نیافته (نمودار پایینی) [۳۹] ۳۹

شکل ۱۴-۲: نمودار J-E لایه ی نازک BiFeO₃ آلائش یافته با عناصر فلزات واسطه [۳۹] ۴۰

شکل ۱۵-۲: حلقه ی پسماند الکتریکی نمونه های فریت بیسموت خالص و آلائیده [۳۹] ۴۱

- شکل ۱۶-۲: نمودار ظرفیت بر حسب ولتاژ (C-V) فریت بیسموت خالص [۳۹]..... ۴۱
- شکل ۱۷-۲: نانو تسمه هایی با قطر حدود ۵۰ نانو متر می باشد که تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری تهیه شده [۴۰]..... ۴۳
- شکل ۱۸-۲: الگوی XRD تهیه شده از نانوریون ها را به همراه طرح واره قطعه ساخته شده از این نانو تسمه ها [۴۰]..... ۴۴
- شکل ۱۹-۲: حلقه پسماند الکتریکی، قطبش الکتریکی بر حسب میدان الکتریکی اعمالی (P-E)، در فرکانس ۲۰ هرتز از نمونه در شرایط تاریکی و تحت تابش نور [۴۰]..... ۴۵
- شکل ۲۰-۲: تغییرات مساحت حلقه پسماند الکتریکی را بر حسب توان منبع نور [۴۰]..... ۴۶
- شکل ۲۱-۲: نمودار زمان بر حسب جریان با روشن و خاموش کردن نور [۴۰]..... ۴۷
- شکل ۲۲-۲: الگوی پراش پرتوی ایکس تهیه شده از نمونه های بازپخت شده در دماهای مختلف [۲۴]..... ۴۸
- شکل ۲۳-۲: نمودار الگوی پراش پرتوی ایکس تهیه شده از نمونه های بازپخت شده در دمای °C ۵۵۰ در زمان های بازپخت مختلف از ۰/۵ تا ۲ ساعت [۲۴]..... ۴۹
- شکل ۲۴-۲: الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه ها با افزایش نسبت مولی بیسموت به میزان ۳، ۶ و ۱۰ درصد نسبت به آهن [۲۴]..... ۵۰
- شکل ۱-۳: تصویر تهیه شده از محلول فریت بیسموت سنتز شده در دمای اتاق..... ۵۳
- شکل ۲-۳: شماتیک طرح پراش پرتوی ایکس از یک ماده بلوری..... ۵۵
- شکل ۳-۳: الف- طرح پراش پرتوی ایکس ایده آل و ب طرح پراش واقعی از یک بلور..... ۵۶

- شکل ۳-۴: نمای اولیه نرم افزار X'pert high score plus ۵۸
- شکل ۳-۵: طریقه هموار کردن الگوی پراش پرتو ایکس ۶۰
- شکل ۳-۶: جستجوی قله در نرم افزار X'pert high score ۶۱
- شکل ۳-۷: تطبیق نمودار محاسبه شده بر حسب قلهها با دادههای الگوی اصلی پراش ۶۲
- شکل ۳-۸: حذف پس زمینه در نرم افزار X'Pert ۶۳
- شکل ۳-۹: جستجوی مراجع بر حسب عناصر موجود در نمونه ۶۴
- شکل ۳-۱۰: انتخاب یک مرجع برای مقایسه در نرم افزار X'Pert ۶۵
- شکل ۳-۱۱: طرح شماتیک میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان ۶۷
- شکل ۴-۱: الگوهای پراش پرتوی ایکس تهیه شده از نمونههای خشک شده در دماهای مختلف.. ۷۷
- شکل ۴-۲: الگوهای پراش پرتو ایکس نمونهها در بازه $2\theta = 31^\circ - 33^\circ$ ۷۸
- شکل ۴-۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان تهیه شده از نمونههای ستر شده با دماهای خشک سازی مختلف در مقیاس ۱ میکرومتر ۷۹
- شکل ۴-۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان تهیه شده از نمونههای خشک شده در دماهای مختلف ۸۰
- شکل ۴-۵: طیفهای بازتاب تهیه شده از نمونههای فریت بیسموت خشک شده در دماهای مختلف ۸۱
- شکل ۴-۶: نمودار تابع کوبلکا-مانک بر حسب انرژی فوتون برای نمونههای خشک شده در دماهای مختلف ۸۲

- شکل ۷-۴ نمودارهای ثابت دیالکتریک نسبی نمونه‌ها در بازه 10^2 تا 10^4 هرتز. ۸۴.....
- شکل ۸-۴ تغییرات ثابت دیالکتریک نمونه‌های فریت بیسموت خشک شده در دماهای مختلف بر حسب فرکانس میدان الکتریکی اعمالی. ۸۵.....
- شکل ۹-۴ تغییرات اتلاف دیالکتریک نمونه‌های خشک شده در دماهای مختلف بر حسب تابعی از بسامد. ۸۶.....
- شکل ۱۰-۴ تغییرات اتلاف دیالکتریک نمونه‌های خشک شده در دماهای مختلف در بازه فرکانسهای کم. ۸۷.....
- شکل ۱۱-۴ حلقه پسماند مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت تهیه شده در دماهای خشک سازی مختلف. ۸۹.....
- شکل ۱۲-۴ الگوهای پراش پرتوی ایکس تهیه شده از نمونه‌های فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای مختلف. ۹۴.....
- شکل ۱۳-۴: الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در بازه $33^\circ - 31^\circ = 2\theta$. ۹۸.....
- شکل ۱۴-۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان تهیه شده از نمونه‌های سنتز شده با دماهای بازپخت مختلف در مقیاس ۱ میکرومتر. ۹۹.....
- شکل ۱۵-۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی تهیه شده از نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف در مقیاس ۵۰۰ نانومتر. ۱۰۰.....
- شکل ۱۶-۴ تغییرات ثابت دیالکتریکی نانوذرات فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای مختلف. ۱۰۳.....

شکل ۴-۱۷ تغییرات ثابت دیالکتریکی نانوذرات فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای مختلف در

بازه فرکانسهای پایین..... ۱۰۵

شکل ۴-۱۸ نمودار تغییرات اتلاف دیالکتریکی نانوذرات فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای

مختلف بر حسب بسامد..... ۱۰۶

شکل ۴-۱۹ تغییرات اتلاف دیالکتریک نمونههای فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای مختلف

در بازه فرکانسهای پایین..... ۱۰۷

شکل ۴-۲۰ حلقههای پسماند مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت تهیه شده در دماهای بازپخت

مختلف..... ۱۰۸

شکل ۴-۲۱ نمودار حلقه پسماند مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت در بازه میدانهای کوچک.. ۱۱۰

شکل ۴-۲۲ نمودار حلقه پسماند مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت بازپخت شده در دمای °C

..... ۸۰۰ ۱۱۱

شکل ۴-۲۳ ساختار و چیدمان مغناطیسی دو زیر شبکه پاد فرومغناطیس در ساختار فریت بیسموت

خالص..... ۱۱۴

شکل ۴-۲۴ طرح واره تاثیر جانشانی یک یون با گشتاور مغناطیسی متفاوت نسبت به یون Fe^{+3} بر

گشتاور مغناطیسی برآیند دو زیر شبکه پاد فرومغناطیس..... ۱۱۵

شکل ۴-۲۵ الگوهای XRD تهیه شده از نمونههای فریت بیسموت خالص و آلائیده..... ۱۱۹

شکل ۴-۲۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی تهیه شده از نمونههای فریت بیسموت

خالص و آلائیده..... ۱۲۳

شکل ۴-۲۷ تصاویر FESEM تهیه شده از نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلاییده در مقیاس

۵۰۰ نانومتر. ۱۲۴.....

شکل ۴-۲۸ طیفهای بازتاب تهیه شده از قرصهای نمونه‌ها بوسیله آنالیز UV-visible. ۱۲۶.....

شکل ۴-۲۹ نمودارهای $(F(R)hv)^2 - hv$ برای نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلایش یافته

با نیکل و منیزیم. ۱۲۷.....

شکل ۴-۳۰ تغییرات گاف نواری نمونه‌ها به همراه دقت محاسبات. ۱۲۷.....

شکل ۴-۳۱ ثابت دیالکتریک نسبی نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلایش یافته. ۱۲۹.....

شکل ۴-۳۲ نمودار اتلاف دیالکتریک برای نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلاییده. ۱۳۱.....

شکل ۴-۳۳ نمودار بخش موهومی ثابت دیالکتریک نمونه‌های فریت بیسموت بدون آلایش و آلاییده.

۱۳۳.....

شکل ۴-۳۴ رسانندگی تناوبی فریت بیسموت خالص و آلایش یافته. ۱۳۴.....

شکل ۴-۳۵ نمودار تغییرات رسانندگی در بازه بسامدهای کم برای نمونه‌های فریت بیسموت خالص

و آلاییده. ۱۳۵.....

شکل ۴-۳۶ نمودارهای حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلاییده. ۱۳۷.....

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱: گروه‌های نقطه‌های هفت سیستم بلوری [۲] ۷
- جدول ۲-۱: مثالهایی از مواد مغناطو الکتریک نوع ۱ و نوع ۲ همراه با فرآیندهایی که موجب بوجود آمدن نظم‌های الکتریکی و مغناطیسی میشود و ارتباط این نظمها با یکدیگر ۱۷
- جدول ۱-۳: لیست و مشخصات مواد استفاده شده در این پژوهش ۵۴
- جدول ۱-۴: پارامترهای بلوری بدست آمده با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس نمونهها ۷۸
- جدول ۲-۴: گاف نواری نمونههای فریت بیسموت خشک سازی شده در دماهای مختلف ۸۳
- جدول ۳-۴: مشخصات و پارامترهای بلوری استخراج شده برای نمونهها با استفاده از الگوهای XRD نمونهها ۹۷
- جدول ۴-۴: مشخصات مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت تهیه شده در دماهای بازپخت مختلف ۱۱۲
- جدول ۵-۴: نام و مشخصات نمونههای فریت بیسموت خالص و آلاییده با نیکل و منیزیم ۱۱۸
- جدول ۶-۴: مشخصات بلوری استخراج شده از الگوهای XRD ۱۲۰
- جدول ۷-۴: مشخصات و ویژگیهای مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت خالص و آلایش یافته ۱۳۹

فصل اول

مقدمه

۱-۱- فروئیک:

واژه فرو^۱ که به علت قدمت استفاده از آن برای مواد فرومغناطیس از این کلمه که در لاتین به معنی آهن می‌باشد، اقتباس شده است در حالت کلی به وجود یک "قطبش خود به خودی" در برخی گونه‌ها از مواد اشاره می‌کند که این قطبش معمولاً متأثر از تغییر در یک میدان خارجی است.

موادی که لفظ فرو برای آنها به کار برده می‌شود محدود به "فرومغناطیس‌ها" نمی‌شوند. در حالت کلی سه دسته از مواد هستند که برای آن‌ها لفظ "فرو" استفاده می‌شود؛

۱. فروالکتریک^۲

۲. فرومغناطیس^۳

۳. فروالاستیک^۴

فروالکتریسیته: عبارتست از وجود یک "قطبش الکتریکی خود به خودی" که جهت این قطبش را می‌توان با اعمال یک میدان الکتریکی مناسب خارجی معکوس کرد. در این مواد این قطبش خود به خودی وابسته به تغییر در میدان الکتریکی خارجی است.

فرومغناطیس: عبارتست از وجود یک "مغناطش خود به خودی" که جهت آن را می‌توان در حضور یک میدان مغناطیسی متناسب خارجی معکوس کرد. در این مواد مغناطش خود به خودی وابسته به تغییر در میدان مغناطیسی خارجی است.

^۱ Ferro

^۲ Ferroelectric

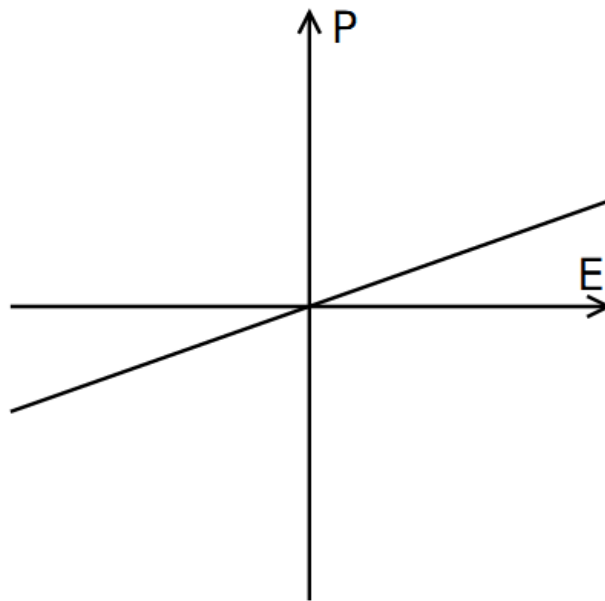
^۳ Ferromagnetic

^۴ Ferroelastic

فروالاستیک: عبارتست از وجود یک "کرنش خود به خودی" که جهت آن را می‌توان در حضور یک میدان مکانیکی تنشی متناسب خارجی معکوس کرد. در این مواد کرنش خود به خودی وابسته به تغییر در میدان تنشی مکانیکی خارجی است.

۲-۱- رابطه قطبش و میدان الکتریکی:

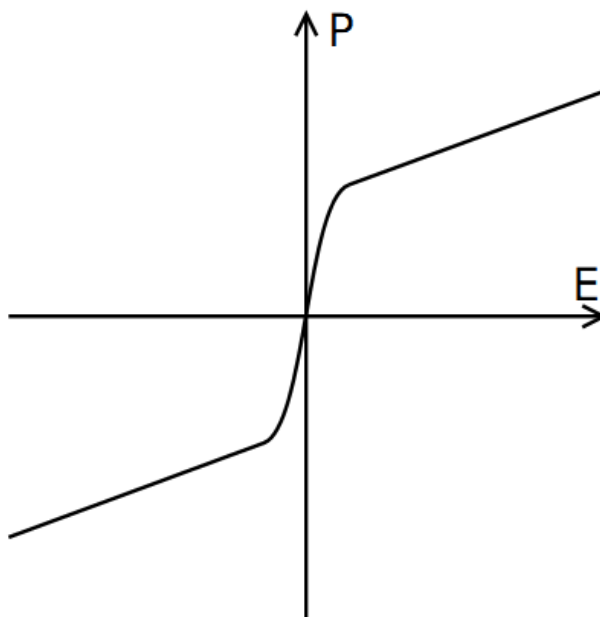
در اکثر مواد با اعمال یک میدان الکتریکی خارجی، قطبشی (P) در ماده بوجود می‌آید که تقریباً متناسب با میدان الکتریکی اعمال شده‌ی خارجی (E) است. بنابراین در این مواد نمودار قطبش برحسب میدان الکتریکی خارجی به شکل خط راست است یعنی $P \propto E$ (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱ نمودار قطبش برحسب میدان الکتریکی برای یک دی‌الکتریک نوعی.

اما برخی مواد که پارالکتریک نام دارند، یک قطبش تقویت شده از خود نشان می‌دهند. در این مواد گذردهی الکتریکی، که متناظر با شیب منحنی قطبش می‌باشد، مثل حالت دی‌الکتریک‌ها ثابت نیست و با

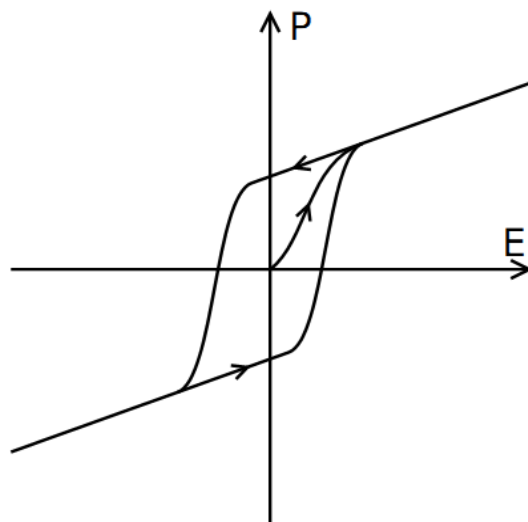
تغییرات میدان اعمالی، شیب منحنی قطبش نیز تغییر می‌کند. اما در اینجا نیز قطبش تابع مستقیمی از میدان الکتریکی خارجی می‌باشد، $P=P(E)$ (شکل ۲-۱).



شکل ۲-۱ نمودار قطبش الکتریکی بر حسب میدان الکتریکی برای یک پارالکتریک نوعی.

در این مواد نیز مانند مواد دی‌الکتریک وقتی جهت میدان الکتریکی خارجی را معکوس می‌کنیم یا بدون تغییر جهت فقط شدت را در همان جهت اولیه کاهش می‌دهیم، منحنی قطبش روی همان مسیر رفت باز می‌گردد و با صفر شدن میدان الکتریکی خارجی قطبش نیز صفر می‌شود.

اما دسته دیگری از مواد وجود دارند که در آن‌ها نه تنها مثل حالت دی‌الکتریک نمودار قطبش یک خط راست نیست بلکه حتی با کاهش شدت میدان الکتریکی خارجی پس از افزایش میدان از صفر تا یک مقدار بیشینه، منحنی قطبش روی مسیر رفت باز نمی‌گردد و با صفر شدن میدان اعمالی خارجی قطبش صفر نمی‌شود و مقداری قطبش باقی‌مانده در ماده وجود خواهد داشت. این مواد فروالکتریک نام دارند (شکل ۳-۱).



شکل ۳-۱ نمودار قطبش الکتریکی بر حسب میدان الکتریکی اعمالی برای یک فروالکتریک نوعی.

فروالکتریسیته در سال ۱۹۲۰ در نمک پتاسیم با فرمول شیمیایی $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ توسط "والاسک"^۱ کشف شد [۱].

۳-۱- فروالکتریسیته:

فروالکتریسیته یک پدیده الکتریکی است که به صورت دوقطبی‌های الکتریکی خود به خودی در بعضی از مواد خاص نمود پیدا می‌کند که جهت این دو قطبی خود به خودی را می‌توان با اعمال یک میدان الکتریکی خارجی معکوس کرد.

دوقطبی الکتریکی داخلی مواد فروالکتریک از نظر فیزیکی به ساختار شبکه بلوری ماده گره خورده است. بنابراین هرچیزی که موجب تغییر در ساختار بلوری ماده شود، موجب تغییر در شدت دوقطبی‌ها و در نتیجه بوجود آمدن یک جریان الکتریکی به سمت داخل یا خارج از ماده فروالکتریک ساندویچ شده بین دو رسانا (خازن فروالکتریکی) می‌شود، حتی بدون حضور یک ولتاژ خارجی در عرض خازن.

^۱ Valasek

دو پارامتری که موجب تغییر در ابعاد شبکه بلوری و در نتیجه آن تغییر در ساختار بلوری می‌شوند عبارتند از، نیروی مکانیکی و دما. فرآیند بوجود آمدن جریان الکتریکی در پاسخ به اعمال نیرو به یک خازن را "پیزوالکتریک"^۱ می‌نامند و بوجود آمدن جریان الکتریکی در پاسخ به تغییر دما را "پیروالکتریک"^۲ می‌خوانند. با قرار دادن ماده فروالکتریک بین دو صفحه رسانا یک خازن فروالکتریک بوجود می‌آید. خازن‌های فروالکتریک خواص غیر خطی از خود نشان داده و معمولاً ثابت دی‌الکتریک‌های خیلی بزرگی دارند. این حقیقت که می‌توان با اعمال ولتاژ خارجی دوقطبی‌های الکتریکی داخلی را مجبور به تغییر جهت کرد، موجب بوجود آمدن حلقه پسماند در نمودار قطبش بر حسب ولتاژ در خازن می‌شود. قطبش به صورت "کل بار ذخیره شده روی صفحات خازن تقسیم بر مساحت صفحه‌ها" تعریف می‌شود. وجود پسماند یعنی داشتن حافظه و از این خاصیت خازن‌های فروالکتریکی برای ساخت "حافظه‌های فروالکتریکی"^۳ برای کامپیوترها و ساخت کارت‌های RFID استفاده می‌شود.

ترکیب ویژگی‌های حافظه‌ای، پیزوالکتریسیته و پیروالکتریسیته، خازن‌های فروالکتریک را به یکی از با ارزش‌ترین ابزارهای تکنولوژیکی در جامعه امروزی تبدیل کرده است. خازن‌های فروالکتریک قلب تپنده‌ی دستگاه‌های التراسونیک^۴ پزشکی، دوربین‌های فروسرخ، حسگرهای آتش، سونارها^۵، حسگرهای لرزه سنج و حتی انژکتور سوخت در موتورهای دیزل هستند. ثابت‌های دی‌الکتریک بالای مواد فروالکتریک به منظور تولید خازن‌هایی با ظرفیت خیلی بالا در ابعاد خیلی کوچک می‌توانند به کار گرفته شوند.

^۱ Piezoelectric

^۲ Pyroelectric

^۳ Ferroelectric Random Access Memory

^۴ Ultrasound machines

^۵ Sonar

بنابراین با توجه به ویژگی‌هایی که در بالا به طور خلاصه برای مواد فروالکتریک بیان شد، می‌توانیم فروالکتریک را به این صورت تعریف کنیم:

فروالکتریک‌ها گروهی از دی‌الکتریک‌های بلوری هستند که در دماهای کمتر از یک دمای مشخص قطبش خود به خودی دارند که جهت این قطبش را می‌توان با اعمال یک میدان الکتریکی خارجی معکوس کرد. این قطبش به شدت تحت تاثیر عوامل خارجی است و با تغییر عوامل خارجی شدت این قطبش می‌تواند خیلی تغییر کند.

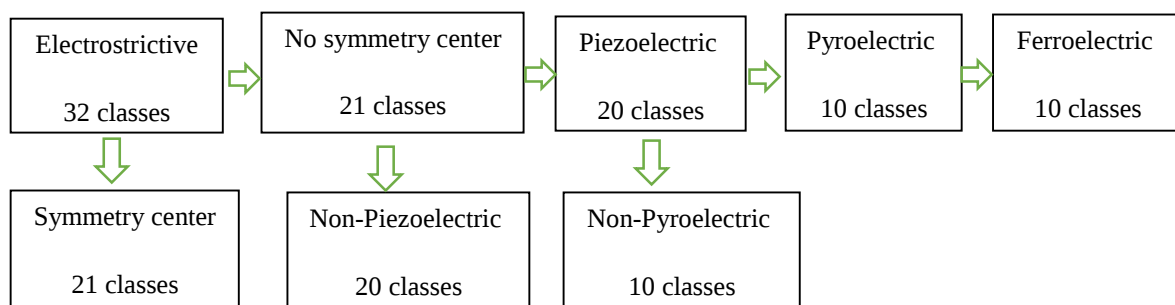
۱-۳-۱- تقارن بلوری:

به طور کلی تمامی بلورها را می‌توان برحسب گروه‌های تقارنی و تقارن‌هایی که هر بلور دارد در ۳۲ گروه نقطه‌ای تقسیم بندی کرد. این ۳۲ گروه نقطه‌ای به دو گروه کلی تقسیم می‌شوند (جدول ۱-۱). دسته اول آن‌هایی هستند که دارای یک مرکز تقارنی می‌باشند، که این دسته شامل ۱۱ گروه نقطه‌ای می‌شود و دسته دوم آن بلورهایی را شامل می‌شود که مرکز تقارن ندارند، که این دسته نیز شامل ۲۱ گروه نقطه‌ای می‌شود.

جدول ۱-۱: گروه‌های نقطه‌ای هفت سیستم بلوری [۲].

Crystal structure	Point groups	Centro-cymmetric	Non-centro-cymmetric	
			Piezoelectric	Pyroelectric
Triclinic	$1, \bar{1}$	$\bar{1}$	1	1
Monoclinic	$2, m, 2/m$	$2/m$	$2, m$	$2, m$
Orthorhombic	$222, mm2, mmm$	mmm	$222, mm2$	$mm2$
Tetragonal	$4, \bar{4}, 4/m, 422, 4mm, \bar{4}2m, (4/m)mm$	$4/m, (4/m)mm$	$4, \bar{4}, 422, 4mm, \bar{4}2m$	$4, 4mm$
Trigonal	$3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}m$	$\bar{3}, \bar{3}m$	$3, 32, 3m$	$3, 3m$
Hexagonal	$6, \bar{6}, 6/m, 622, 6mm, \bar{6}m2, (6/m)mm$	$6/m, (6/m)mm$	$6, \bar{6}, 622, 6mm, \bar{6}m2$	$6, 6mm$
Cubic	$23, m\bar{3}, 432, \bar{4}3m, m3m$	$m\bar{3}, m3m$	$23, \bar{4}3m$	-----

آن دسته از گروه‌های نقطه‌ای که مرکز تقارن دارند قطبش خالص نخواهند داشت، اما تمام گروه‌های نقطه‌ای که مرکز تقارن ندارند، بجز یک گروه نقطه‌ای، در جهت محورهای خاصی از خود اثر پیزوالکتریک نمایش می‌دهند. از این ۲۰ گروه نقطه‌ای که دارای خاصیت پیزوالکتریک هستند، ۱۰ گروه نقطه‌ای فقط یک جهت یکتا دارند که فقط در آن جهت اثر پیزوالکتریک را از خود نشان می‌دهند. این چنین بلورهایی، بلورهای قطبی نام دارند و از آنجا که آن‌ها قطبش خود به خودی دارند به آن‌ها پیروالکتریک گفته می‌شود. در میان پیروالکتریک‌ها برخی فروالکتریسته از خودشان نشان می‌دهند، بنابراین برخی از پیروالکتریک‌ها فروالکتریک هستند (شکل ۴).



شکل ۴-۱ تقسیم بندی بلورها بر اساس تقارن بلوری و گروه‌های الکتریکی.

از ترتیبی که در بالا برای تقارن‌های بلوری بیان شد پرواضح است که هر فروالکتریکی الزاماً پیروالکتریک می‌باشد، ولی هر پیروالکتریکی الزاماً فروالکتریک نیست؛ مثل تورمالین^۱ که از خود خاصیت پیروالکتریکی نشان می‌دهد اما فروالکتریک نیست.

۱-۳-۲ ویژگی‌های فروالکتریک‌ها:

از ویژگی‌های مواد فروالکتریک می‌توان به موارد ذیل اشاره کرد؛

^۱ Tourmaline

۱. مواد فروالکتریک حتی وقتی میدان الکتریکی اعمالی صفر باشد، قطبش خود به خودی

غیر صفر از خود نمایش می‌دهند.

۲. مواد فروالکتریک نیز مانند مواد فرو مغناطیس از حوزه‌های^۱ بسیار کوچکی تشکیل

شده‌اند. این حوزه‌ها مشابه مواد فرومغناطیسی، در حالت عادی به صورت تصادفی جهت گیری

کرده‌اند و بنابراین قطبش خالص در این حالت صفر است. اما اگر یک میدان الکتریکی خارجی به

نمونه اعمال کنیم، مانند حالت فرو مغناطیس، حوزه‌هایی که هم جهت با میدان اعمالی هستند

بزرگ و حوزه‌هایی که در خلاف جهت میدان اعمالی هستند کوچک می‌شوند و بنابراین قطبش

خالص کل در جهت میدان اعمالی در این حالت از صفر بیشتر می‌شود. مقدار این قطبش را

می‌توان با افزایش قدرت میدان الکتریکی خارجی افزایش داد، تا جائیکه تمام دوقطبی‌های

الکتریکی داخلی با میدان الکتریکی خارجی همسو شوند. در این حالت می‌گوئیم که ماده به قطبش

اشباع^۲ (P_s) رسیده است. از این مقدار به بعد هرچه شدت میدان خارجی را افزایش بدهیم، قطبش

داخلی ماده، مانند دی‌الکتریک‌های معمولی، به صورت تابع خطی از میدان اعمالی تغییر می‌کند و

با کاهش شدت میدان اعمالی تا میدان قطبش اشباع (P_s) منحنی قطبش روی خودش باز می‌گردد.

ولی اگر شدت میدان خارجی را از مقدار مربوط به قطبش اشباع هم کمتر کنیم، دیگر منحنی

قطبش روی خودش باز نمی‌گردد و در نتیجه هنگامی که میدان اعمالی خارجی را صفر کنیم

قطبش الکتریکی درون ماده صفر نمی‌شود و مقداری قطبش درون ماده باقی می‌ماند (P_r ^۳). اگر

بخواهیم قطبش داخل ماده را صفر کنیم باید یک میدان الکتریکی خارجی در خلاف جهت میدان

الکتریکی اعمالی اولیه به ماده اعمال کنیم که مقدار شدت مورد نیاز برای صفر کردن قطبش درون

^۱ Domain

^۲ Saturation polarization

^۳ Remnant polarization

ماده را میدان وادارندگی (E_C^1) می‌نامند که این نام‌گذاری به این دلیل است که E_C میدانی است که نیاز است به ماده اعمال کنیم تا بتوانیم ماده را وادار کنیم که قطبش نداشته باشد. با افزایش بیشتر شدت میدان الکتریکی خارجی که در جهت خلاف میدان اعمالی اولیه به ماده اعمال می‌کردیم، ماده دارای قطبشی در خلاف جهت قطبش اولیه می‌شود. با افزایش بیشتر شدت میدان اعمالی قطبش ماده افزایش می‌یابد تا جائیکه مانند حالت میدان اعمالی اولیه ماده به حالت قطبش اشباع برسد، یعنی تمام دو قطبی‌های ماده با میدان اعمالی هم جهت شوند. تنها تفاوت اینست که در این حالت جهت دو قطبی‌های داخل ماده و در نتیجه جهت قطبش ماده در خلاف جهت قطبش اولیه ماده است. اگر همین روند و چرخه را ادامه بدهیم می‌توانیم یک حلقه پسماند در نمودار قطبش-میدان بدست آوریم. یعنی در واقع ما توانستیم با اعمال یک میدان خارجی جهت قطبش خود به خودی ماده را معکوس کنیم که این همان نکته‌ی ظریف و اساسی مشخصه تعریف فروالکتریک است که فروالکتریک را از بقیه مواد متمایز می‌کند. در واقع نکته اصلی و برجسته در تعریف فروالکتریک این است که "قطبش خود به خودی ماده را می‌توانیم با اعمال یک میدان الکتریکی به اندازه کافی قوی که در خلاف جهت قطبش خود به خودی به ماده اعمال می‌شود، معکوس کنیم".

۳. معمولاً مواد خاصیت فروالکتریسیته را فقط در محدوده دمایی پایین تر از یک دمای گذار فاز مشخص و معین که برای هر ماده متفاوت است و دمای گذار کوری^۲ (T_C) نام دارد از خود نشان می‌دهند. فروالکتریک‌ها در دماهای بالاتر از این دما پارالکتریک هستند یعنی دو قطبی‌های الکتریکی به صورت کاملاً تصادفی جهت گیری می‌کنند و قطبش خالصی در ماده باقی نمی‌ماند.

^۱ Coercive field

^۲ Curie transitaion temperature

بنابراین فروالکتریک‌ها نیز مانند فرومغناطیس‌ها یک دمای گذار فاز خاص دارند که در پایین تر از این دما ($T < T_C$) این مواد می‌توانند دارای نظم الکتریکی بشوند و بالاتر از این دما ($T > T_C$) هیچ نظم‌ی در ماده به وجود نمی‌آید. دمای کوری یک دمای گذار فاز بین فروالکتریک و پارالکتریک است که به خاطر تشابه با دمای گذار فاز در مواد فرومغناطیس این نام را گرفته است [۲].

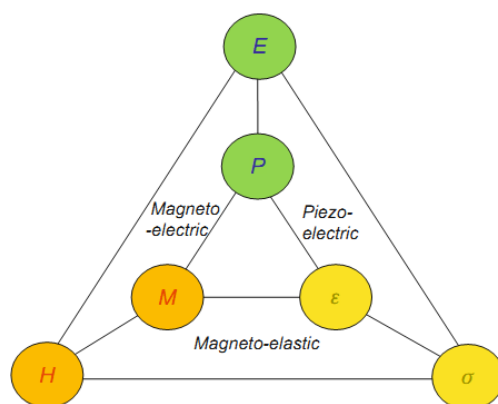
بنابراین با توجه به تعریف فروالکتریک و آنچه در توصیف این مواد گفتیم می‌توانیم برای این مواد بگوئیم «قطبش در این مواد نه تنها به میدان خارجی که در حال حاضر به آن اعمال می‌کنیم بستگی دارد، بلکه همچنین به تغییراتی که قبلاً هم در میدان الکتریکی اعمالی به ماده اتفاق افتاده بستگی دارد»، که این منجر به پدید آمدن حلقه‌ی پسماند می‌شود [۳]. این مواد در تناظر و تشابه خواص با مواد فرو مغناطیس که دارای مغناطش خود به خودی است، فروالکتریک نام گرفته‌اند و هر دو حلقه‌های پسماند مشابهی از خود به نمایش می‌گذارند. بسیاری از اطلاعاتی که از قبل در مورد فرومغناطیس‌ها داشتیم را می‌توانیم در مورد فروالکتریک‌ها نیز به کار ببریم، فقط باید توجه کنیم که به جای میدان مغناطیسی میدان الکتریکی و به جای مغناطش، قطبش الکتریکی استفاده کنیم.

۱-۴ - چند فروئی‌ها (multiferroics):

واژه چند فروئی^۱ اولین بار توسط اشمیت^۲ در سال ۱۹۹۴ برای موادی که دارای دو یا تعداد بیشتری نظم فروئیک (مثل فرومغناطیس، فروالکتریسیته یا فرو الاستیک) در آن واحد و در یک فاز باشند به کار رفت [۴]. اگر در یک فاز در ماده‌ای تعداد نظم‌های فروئیک ما، که قبلاً آن‌ها را تعریف کردیم، بیشتر از یکی باشد، ما یک ماده چند فروئی خواهیم داشت [۵].

^۱ Multiferroic

^۲ H. Schmidt



شکل ۱-۵: انواع مواد فروئی ممکن تولید شده از فروالاستیک، فرومغناطیس و فروالکتریک.

پیزوالکتریسیته^۱: وجود همزمان نظم‌های فروالکتریکی و فروالاستیکی در یک ماده به عنوان پیزوالکتریسیته معروف است که شناخت و تحقیقات روی آن به مدت‌ها قبل بر می‌گردد.

وجود دو پدیده‌ی چند فروئی دیگر (پیزومغناطیس^۲ و مغناطوالکتریک^۳) که می‌تواند در دسته‌های خاصی از مواد دارای تقارن بلوری مغناطیسی وجود داشته باشند در سال ۱۹۵۹ توسط لاندائو^۴ و لیفشیتز^۵ پیش بینی شده بود ولی چون تا آن زمان هیچ کدام از این چند فروئی‌ها در هیچ ماده‌ای مشاهده نشده بود، این دو نفر از تشریح و بحث بیشتر در مورد خواص این مواد امتناع کردند و فقط به بیان همین پیش بینی بسنده کرده‌اند [۴].

پیزومغناطیس: وجود همزمان فرومغناطیس و فروالاستیک در یک ماده که موجب بوجود آمدن "تغییر شکل وابسته به اعمال میدان مغناطیسی" می‌شود به پیزومغناطیس شهرت دارد.

^۱ Piezoelectricity

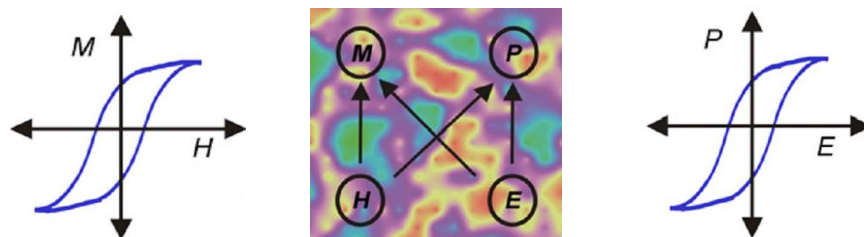
^۲ Piezomagnetic

^۳ Magnetoelectric

^۴ Landau

^۵ Lifshitz

مغناطوالکتریک: وجود همزمان نظم مغناطیسی و نظم الکتریکی در یک فاز از یک ماده "مگنتوالکتریک" نام دارد.



شکل ۱-۶: مغناطوالکتریک‌ها ارتباط دهنده خاصیت الکتریکی با میدان مغناطیسی و خاصیت مغناطیسی با میدان الکتریکی هستند.

در چنین موادی ما می‌توانیم انتظار داشته باشیم که با افزایش هر یک از قطبش‌ها (قطبش الکتریکی یا مغناطش) بتوانیم پارامترهای یک ماده را چه بوسیله میدان الکتریکی و چه بوسیله میدان مغناطیسی کنترل کنیم. بنابراین این امکان وجود دارد که به دلیل وجود چنین همبستگی‌ای، ظرفیت ذخیره یا بازیابی اطلاعات ذخیره شده در چنین ماده‌ای بوسیله میدان مغناطیسی یا الکتریکی را نسبت به موادی که فقط دارای نظم الکتریکی یا فقط دارای نظم مغناطیسی هستند، افزایش دهیم.

۱-۵- مغناطوالکتریک :

۱-۵-۱- تاریخچه:

اثر مغناطوالکتریک اولین بار توسط کوری^۱ در سال ۱۸۹۴ حدس زده شد درحالیکه لفظ "مغناطوالکتریک" در سال ۱۹۲۶ توسط دبای^۲ به کار رفت [۵]. یک پیش بینی مختصر ولی دقیق تر از وجود یک همبستگی خطی بین قطبش الکتریکی و مغناطش توسط لاندائو و لیفشیتز در یک جلد از

^۱ P. Curie

^۲ P. Debye

مجموعه کتاب‌های مشهورشان درباره فیزیک تئوری به صورت فرمولی بیان شد. در سال ۱۹۵۹ آلوشینسکی^۱ با استفاده از یک بحث تقارنی بسیار زیبا توانست شکل جفت شدگی خطی مغناطوالکتریک را در ماده Cr_2O_3 بدست آورد. تایید تجربی این کار چند ماه بعد وقتی این اثر برای اولین بار توسط آسترو^۲ مشاهده شد، بدست آمد [۵].

۱-۵-۲- انواع مواد چند فروئی [۴، ۶-۸]:

در دهه گذشته تعداد بسیار زیادی از مواد چند فروئی شناخته شده‌اند که گستره خیلی وسیعی از دیگر خواص و ویژگی‌های فیزیکی ممکن را در بر می‌گیرند. این مواد را می‌توان به سه زیر دسته کلی تقسیم بندی کرد؛

چند فروئی‌های نوع ۱: مواد تک فازی که در آن‌ها دمای گذار مربوط به نظم الکتریکی با دمای گذار مربوط به نظم مغناطیسی خیلی فاصله دارد.

چند فروئی‌های نوع ۲: مواد تک فازی که همراه و همزمان با گذار مغناطیسی یک نظم الکتریکی نیز بدست می‌آورند.

چند فروئی‌های کامپوزیتی: از ترکیب مواد مستقلى که دارای خاصیت‌های جداگانه فروالکتریک و فرومغناطیسی هستند کامپوزیتی تشکیل می‌دهند که هر دو خاصیت را دارا باشد و بنابراین در این کامپوزیت می‌توان اثر مگنتوالکتریک را مشاهده کرد.

^۱ I. Dzyaloshinskii

^۲ D. Astrov

۱-۵-۳- مکانیسم اثر مغناطوالکتریک در چند فروئی‌های نوع ۱ [۹، ۱۰]:

در چند فروئی‌های نوع ۱ دمای گذارهای الکتریکی و مغناطیسی خیلی با هم تفاوت دارند که این امر موجب می‌شود مکانیسم‌های جداگانه‌ای مسئول بوجود آمدن هر یک از نظم‌های مغناطیسی و الکتریکی باشند. یعنی در این مواد به دلیل اختلاف زیادی که بین دماهای گذار الکتریکی و مغناطیسی وجود دارد می‌توان نتیجه گرفت که مکانیسمی که بوسیله آن نظم مغناطیسی در ماده بوجود می‌آید هیچ تاثیری روی نظم و قطبش الکتریکی در ماده ندارد و همچنین فرآیندی که موجب نظم الکتریکی می‌شود ارتباطی با فرآیندی که نظم مغناطیسی را بوجود می‌آورد ندارد.

برای بسیاری از فروالکتریک‌های معمول، فرآیند بوجود آمدن قطبش خود به خودی شامل جابه‌جایی یون‌های فلز واسطه از مرکز سلول واحد بلور می‌شود که این یون فلز واسطه دارای یک پوسته d خالی می‌باشد (به اصطلاح این اتم دارای ترکیب بندی الکترونی d^0 است).

برعکس، مغناطش نیازمند پوسته d نیمه پر (یا حداقل اندکی پر، نه کاملاً پر و کاملاً خالی چون در هر دوی این حالت‌ها مغناطش صفر می‌شود) است. این بدین معنی است که در این مواد یک نوع یون خاص نمی‌تواند هم موجب انتقال خارج از مرکز فروالکتریک و هم مسئول نظم مغناطیسی باشد.

۱-۵-۴- مکانیسم اثر مغناطوالکتریک در چند فروئی‌های نوع ۲ [۹، ۱۰]:

در چند فروئی‌های نوع ۲ که نظم فروالکتریکی همزمان با یک گذار مغناطیسی اتفاق می‌افتد، معمولاً در دماهای پایین فروالکتریسیته توسط ساختار مغناطیسی بوجود می‌آید (نظم مغناطیسی ناشی از گذار مغناطیسی ماده منجر به بوجود آمدن فروالکتریسیته در آن می‌شود).

یکی از شناخته شده‌ترین ترکیب $TbMnO_3$ است که یک نارسانا با ساختار بلوری پروسکایت است و در دمای $T_N=41\text{ K}$ نظم پادفرومغناطیس بدست آورده و سپس در دمای $T_C=28\text{ K}$ دومین گذار

مغناطیسی را تجربه می‌کند. به طور کلی در این نوع از چند فروئی‌ها، فروالکتریسیته از ساختار چرخشی یا ساختار خطی گشتاورهای دوقطبی مغناطیسی ناشی می‌شود. جدول ۱-۲ نمونه‌هایی از انواع مواد مغناطوالکتریک را به همراه مثال‌هایی از هر دسته و مکانیسم جفت شدگی مغناطوالکتریک نشان می‌دهد.

جدول ۱-۲ مثال‌هایی از مواد مغناطیو الکتریک نوع ۱ و نوع ۲ همراه با فرآیندهایی که موجب بوجود آمدن نظم‌های الکتریکی و مغناطیسی می‌شود و ارتباط این نظم‌ها با یکدیگر.

نکات قابل توجه	مثال	منشاء	طبیعت	مکانیسم	نوع مغناطیو الکتریک
نوع ۱	BiFeO ₃ BiMnO ₃ PbVO ₃	جفت الکترون تنها	جفت شدگی ضعیف	مغناطیس و فروالکتریک به طور مجزا از یکدیگر بوجود می‌آیند	
	RFe ₂ O ₄ RFeMO ₄ RGaCu ₂ O ₄ R=Yb,Lu M=Co,Cu	نظم باری			
	Hexagonal YMnO ₃ , BaMF ₄ M=3d transition-metal ions	نظم هندسی			
نوع ۲	Ortho RMnO ₃ R=Tb, Tm, Yb, etc Hex RMnO ₃ (Y,Er,Tm,etc) RMn ₂ O ₅ R=Yb,Er,Tm,Dy,Bi	Spiral or collinear magnetic ordering	جفت شدگی بین نظم‌های الکتریکی و مغناطیسی قوی است اما معمولا قطبش فروالکتریک خالص ناچیز است	مغناطش موجب بوجود آمدن فروالکتریسته می‌شود و بلعکس	

فصل دوم

مروری بر کارهای پیشین

۲-۱- مقدمه

BiFeO_3 (BFO) به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی که دارد مانند، دمای گذار مغناطیسی و فروالکتریکی بالا، گاف نواری در محدوده (۱٫۷ eV - ۲٫۸ eV) و قطبش فروالکتریکی نظری بزرگ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) (~۹۰)، توجه بسیاری را به سوی خود جلب کرده است [۵، ۱۱-۲۰]. چون BiFeO_3 احتمالاً تنها ماده تک فاز مگنتوالکتریک است که در دمای اتاق هم نظم اکتریکی دارد و هم نظم مغناطیسی [۱۵، ۲۱]، این ماده به طور خاص و گسترده مورد تحقیق و مطالعه قرار گرفته است. این ویژگی‌ها BFO را به یکی از مهمترین و نوید بخش ترین مواد در تکنولوژی آینده تبدیل کرده است. امروزه BiFeO_3 به عنوان یک کاندیدای مناسب جهت استفاده در طراحی قطعات جدید مانند ذخیره سازی اطلاعات، نانو مولدها، حافظه‌های کامپیوتری (FERAM^1)، دیودهای فروالکتریکی، سنسورهای پیزوالکتریک، قطعات اسپینترونیکی و وسایل ارتباط از راه دور با سرعت بالا، شناخته می‌شود [۵، ۲۲-۲۴]. لایه‌های نازک BiFeO_3 از خود خاصیت فتوولتائی نیز نشان می‌دهند و این ویژگی، موجب علاقه به استفاده از این ترکیب در قطعات فتوولتائی و آشکارسازهای فروسرخ شده است.

علی رقم اینکه BFO یک ماده امید بخش در تکنولوژی آینده به حساب می‌آید، چند نکته نگران کننده نیز در مورد آن وجود دارد. خاصیت پاد فرومغناطیس و مغناطش باقیمانده ضعیف که به دلیل ساختار چرخشی اسپینی در BiFeO_3 ، جریان نشتی بزرگ، قطبش باقیمانده (P_r) کوچک و میدان وادارندگی (E_c) بالا، ناپایداری تناسب عنصری فاز، وجود فازهای ناخالصی و تهی جاهای اکسیژن و جفت شدگی ضعیف مغناطوالکتریک (اثر ME خطی) [۲۲، ۲۵، ۲۶] از جمله مشکلاتی هستند که در مورد این ترکیب مطرح می‌باشند که بایستی قبل از استفاده عملی و صنعتی این نقایص برطرف گردد.

^۱ Ferroelectric Random Access Memory

عوامل مختلفی بر خواص فیزیکی و ویژگی‌های $BiFeO_3$ تاثیر دارند که از آن جمله می‌توان به نوع مواد اولیه مورد استفاده و روش سنتز فریت بیسموت و همچنین عوامل محیطی و شرایط سنتز مثل دما و زمان خشک‌سازی، دما و زمان پخت، جنس زیر لایه (برای لایه نازک)، فشار محیط و مقدار اکسیژن موجود در محیط سنتز اشاره کرد.

۲-۲- روش‌های تولید ساختارهای $BiFeO_3$

به طور کلی بر حسب پیش ماده‌های اولیه مورد استفاده دو روش اصلی برای تهیه ساختارهای مختلف فریت بیسموت به کار گرفته می‌شود که عبارتند از روش‌های فیزیکی یا حالت جامد (که در آن‌ها عمدتاً از اکسید فلزات مثل Fe_2O_3 و Bi_2O_3 استفاده می‌شود) و روش‌های شیمیایی (که در آن‌ها بیشتر از نیتрат‌های فلزی استفاده می‌شود). بر حسب روش مورد استفاده، در تهیه ساختارهای مختلف فریت بیسموت عوامل متفاوتی درگیر هستند که این عوامل می‌توانند تاثیر زیادی بر خواص و ویژگی‌های محصول نهایی داشته باشند. به عنوان نمونه در تهیه نانو ذرات یا نانو میله‌ها با استفاده از روش‌های شیمیایی مثل سل-ژل، شرایط تهیه محلول مثل غلظت محلول، دمای خشک‌سازی و دمای بازپخت تاثیر بسزایی دارند در حالی که در تهیه لایه‌های نازک، جنس و شرایط زیرلایه نیز به مجموعه عوامل بالا اضافه می‌شوند. در ادامه به منظور آشنایی کلی با روش‌های سنتز فیزیکی و شیمیایی این دو روش با ذکر مثال‌هایی به صورت مختصر توضیح داده می‌شوند.

۲-۲-۱- روش‌های فیزیکی:

روش‌های فیزیکی که بیشتر برای تهیه ساختارهای مختلف فریت بیسموت استفاده می‌شوند به طور

اجمالی عبارتند از:

الف) روش‌های آسیاب کاری:

در این روش عمدتاً از اکسیدهای فلزات مثل Bi_2O_3 و Fe_2O_3 به عنوان مواد اولیه استفاده می‌شود. مقادیر مناسب مولی از اکسیدهای فلزی کاتیون‌های مورد نظر با یکدیگر مخلوط شده و در یک هاون چینی [۲۷، ۲۸] و یا در یک آسیاب با گلوله‌هایی که معمولاً از جنس زیرکونیوم^۱ هستند [۲۸، ۲۹] آسیاب شده و با یکدیگر ترکیب می‌شوند تا محصول نهایی مورد نظر که می‌تواند فریت بیسموت خالص یا آلاییده [۲۱، ۲۸] باشد را تشکیل دهند. از این روش‌ها در برخی گزارشات برای تهیه ماده ترکیبی فریت بیسموت با مواد دیگر به صورت کامپوزیت نیز استفاده شده است. برای مثال از روش آسیاب کاری با گلوله‌های زیرکونیومی برای سنتز ماده ترکیبی BiFeO_3 و BaSrTiO_3 استفاده شده است [۲۹].

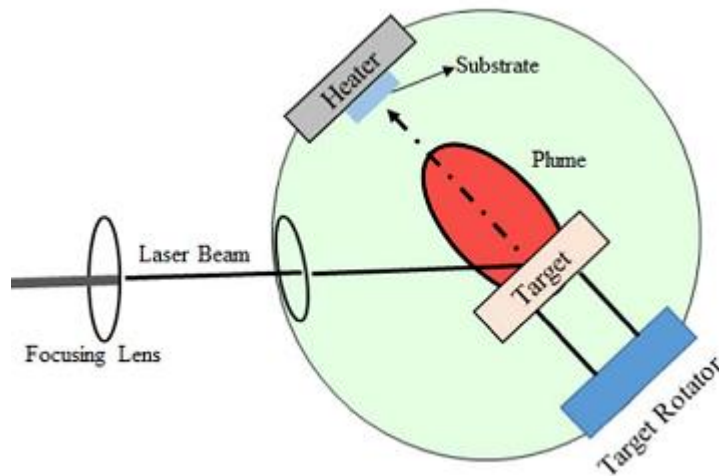
ب) روش انباشت لیزر پالسی:

روش انباشت لیزر پالسی^۲ (PLD) یک روش لایه نشانی دقیق است که در آن با استفاده از اهدافی از جنس ماده نهایی مورد نظر، لایه‌ای با ضخامت دلخواه تهیه می‌شود [۳۰]. گزارشات مختلفی راجع به تهیه نمونه‌های مختلف فریت بیسموت خالص و آلاییده با استفاده از این روش به چاپ رسیده است. برای مثال ملیک و همکاران از این روش برای سنتز لایه فریت بیسموت آلاییده با منگنز کامپوزیت شده با اکسید تیتانات باریوم استفاده کردند [۳۱]. در این تحقیق از دو هدف با ترکیبات شیمیایی 0.67BiFeO_3 - 0.33BaTiO_3 - 0.003Mn و 0.33BaTiO_3 - 0.001Mn استفاده شد و لایه‌هایی با همین فرمول‌های شیمیایی تولید کردند. در این روش پرتو توان بالای لیزر به صورت پالسی به یک هدف چرخان در یک محفظه خلا برخورد کرده و موجب سایش سطح این هدف می‌شود. سپس ذرات جدا شده از سطح هدف بر

^۱ Zirconia balls

^۲ Pulse laser deposition (PLD)

روی یک زیر لایه که دمای آن قابل کنترل کردن است لایه نشانی می‌شوند. شکل ۱-۲ طرح واره‌ای از این فرآیند را نمایش می‌دهد.



شکل ۱-۲: طرح واره فرآیند لایه نشانی به روش لیزر پالسی.

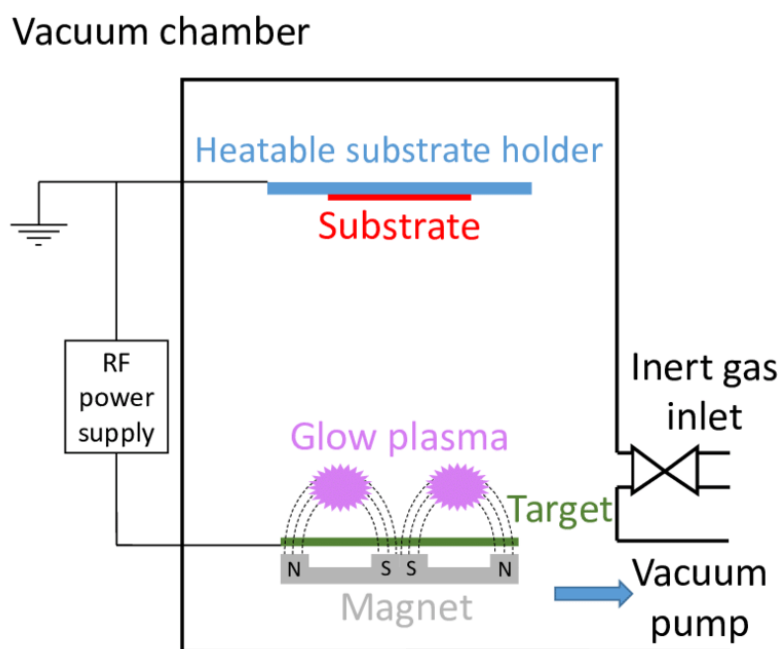
ج) روش کندوپاش

روش کندوپاش^۱ نیز مانند روش لایه نشانی لیزر پالسی از روش‌هایی است که برای تهیه لایه‌های فریت بیسموت استفاده می‌شود. برای مثال در مرجع [۳۲] ابتدا یک هدف جامد از پودر اکسیدهای فلزی بیسموت و آهن با فرمول شیمیایی BiFeO_3 تهیه شد و سپس با استفاده از این هدف و به روش کندوپاش فرکانس رادیویی^۲ لایه‌ای از فریت بیسموت را بر روی زیر لایه کوارتز لایه نشانی شد. در این روش لایه نشانی بر خلاف روش لایه نشانی با لیزر پالسی، که در آن از پرتو لیزر برای کندن اتم‌ها از سطح ماده هدف استفاده می‌شود، از یون‌های باردار که با سرعت به سطح ماده هدف برخورد می‌کنند برای جداسازی اتم‌ها از سطح آن استفاده می‌شود. در این روش محفظه حاوی هدف و زیر لایه در هنگام لایه نشانی کاملاً خلا نیست و

^۱ Sputtering

^۲ RF magnetron sputtering

معمولا تا فشاری مناسبی به وسیله یک گاز کامل، معمولا آرگون که با نسبت مطلوبی با اکسیژن ترکیب شده، پر می‌شود. شکل ۲-۲ طرح واره‌ای از روش لایه نشانی کندوپاش فرکانس رادیویی را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲: طرح واره از روش لایه نشانی کندوپاش فرکانس رادیویی.

۲-۲-۲- روش‌های شیمیایی؛

روش‌های شیمیایی متفاوتی برای تهیه ساختارهای مختلف فریت بیسموت استفاده می‌شوند، اما مواد مورد استفاده در این روش‌ها عمدتاً ثابت بوده و بیشتر از نیترات‌های آبدار فلزات آهن ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) و بیسموت ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) استفاده می‌کنند [۱۶، ۱۷].

در ادامه برای آشنایی با ساختارهای مختلف و کاربردهای هر یک از این ساختارها در دو بخش مجزا، (ساختارهای ۲ بعدی و لایه نازک و نانو ساختارهای صفر و یک بعدی فریت بیسموت) پرداخته شده است.

۲-۳- ساختارهای مختلف فریت بیسموت

از آنجا که از مهمترین مشخصه‌های مغناطیسی فریت بیسموت وجود ساختار اسپینی چرخشی با دوره نوسان حدود ۶۲ نانومتر است و وجود این ساختار اسپینی موجب صفر شدن مغناطش در حالت کپه‌ای این ماده می‌شود، کاهش ابعاد ساختارهای فریت بیسموت تولید شده می‌تواند تاثیر بسزایی بر بهبود خواص مغناطیسی و در نتیجه آن جفت شدگی‌های الکتریکی و مغناطیسی داشته باشد. از نظر کاربردی، به منظور افزایش مغناطش و عملکرد بهتر الکترومغناطیسی ساختارهای فریت بیسموت، بهتر است آن‌ها را به شکل نانو ساختارها (لایه‌های نازک یا نانومیله‌ها، نانو ذرات و...) تهیه کرد.

۲-۳-۱- لایه نازک

در حالت کپه‌ای ترکیب $BiFeO_3$ به شکل ساختار پروسکایتی که به صورت لوزی رخ مختل شده باشد، بلورین می‌شود در حالیکه در لایه نازک ساختار بلوری حساس به تنش‌های القاء شده توسط زیر لایه است [۳۳-۳۵].

خواص فروالکتریکی لایه نازک $BiFeO_3$ به شدت وابسته به زیر لایه (نوع، ضخامت و ساختار بلوری زیر لایه) است [۳۶]. علاوه بر زیر لایه، فشار سیستم در حین لایه نشانی نیز ممکن است در تغییر در ساختار بلوری، ناهموازی سطح لایه و اندازه دانه‌ها در لایه موثر باشد [۳۷].

روش‌هایی که بیشتر برای رشد لایه‌های نازک استفاده می‌شوند عبارتند از؛ لایه نشانی چرخشی^۱، لایه نشانی لیزر پالسی (PLD)، لایه نشانی محلول شیمیایی^۲ (CSD)، کندوپاش فرکانس رادیویی، لایه

^۱ Spin coating

^۲ Chemical solution deposition

نشانی بخار شیمیایی^۱ (CVD)، لایه نشانی بخار شیمیایی فلز آلی^۲ (MOCVD) و لایه نشانی پرتو مولکولی^۳ (MBE).

۲-۱-۳-۱- بررسی اثر زیرلایه بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه نازک فریت بیسموت

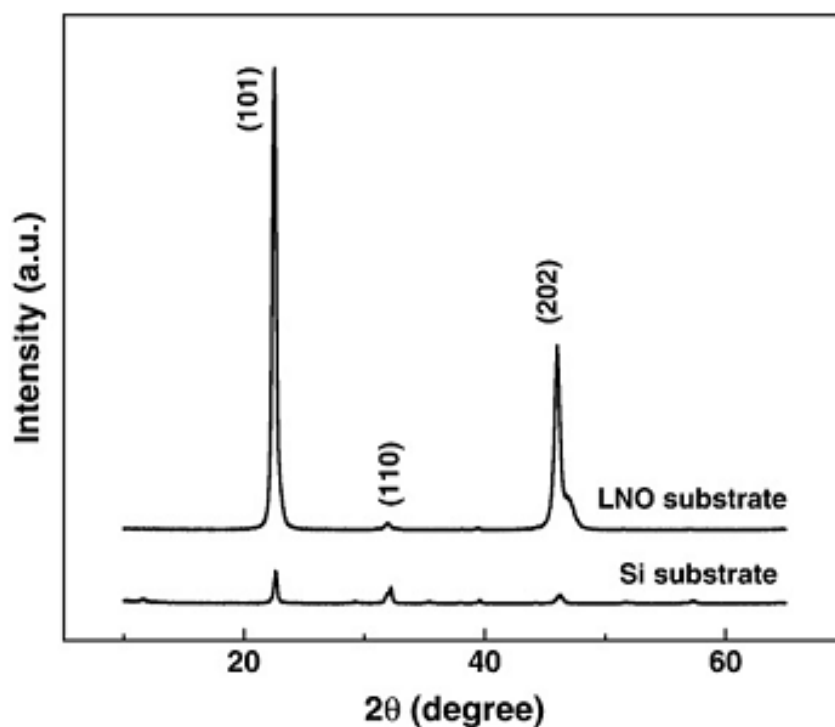
در تحقیقی که دانگی و همکارانش انجام دادند اثر لایه نشانی فریت بیسموت بر روی زیر لایه‌های Si (100) و LaNiO₃/Si (100) روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک این ماده مورد بررسی قرار گرفت [۲۰]. در این تحقیق که از نیترات‌ها فلزات آهن و بیسموت به عنوان مواد اولیه برای تهیه نمونه‌ها استفاده شد محلول تهیه شده به روش سل-ژل چرخشی با سرعت ۴۰۰۰ تا ۵۰۰۰ دور بر دقیقه برای مدت ۲۰ ثانیه بر روی زیر لایه نشانداده شد. هر لایه پس از لایه نشانی برای مدت ۱۲۰ ثانیه در دمای ۲۰۰ °C، و سپس برای مدت ۱۸۰ ثانیه در دمای ۳۸۰ °C و در نهایت برای مدت ۲۴۰ ثانیه در دمای ۶۰۰ °C حرارت داده شد.

بررسی‌های آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها نشان داد که در حالیکه هر دو نمونه دارای راستای ترجیحی (۱۰۱) می‌باشند، نمونه لایه نشانی شده بر روی لایه حائل LaNiO₃ بلورینگی بهتری دارد و اندازه بلورک محاسبه شده از رابطه شرر در این نمونه ۲۶/۷ nm بدست آمد که نسبت به نمونه لایه نشانی شده روی سیلیکون (۲۴ nm) افزایش نشان داد. نمودار طیف پراش پرتو ایکس تهیه شده از این نمونه‌ها در شکل ۲-۳ نمایش داده شده است.

^۱ Chemical vapor deposition

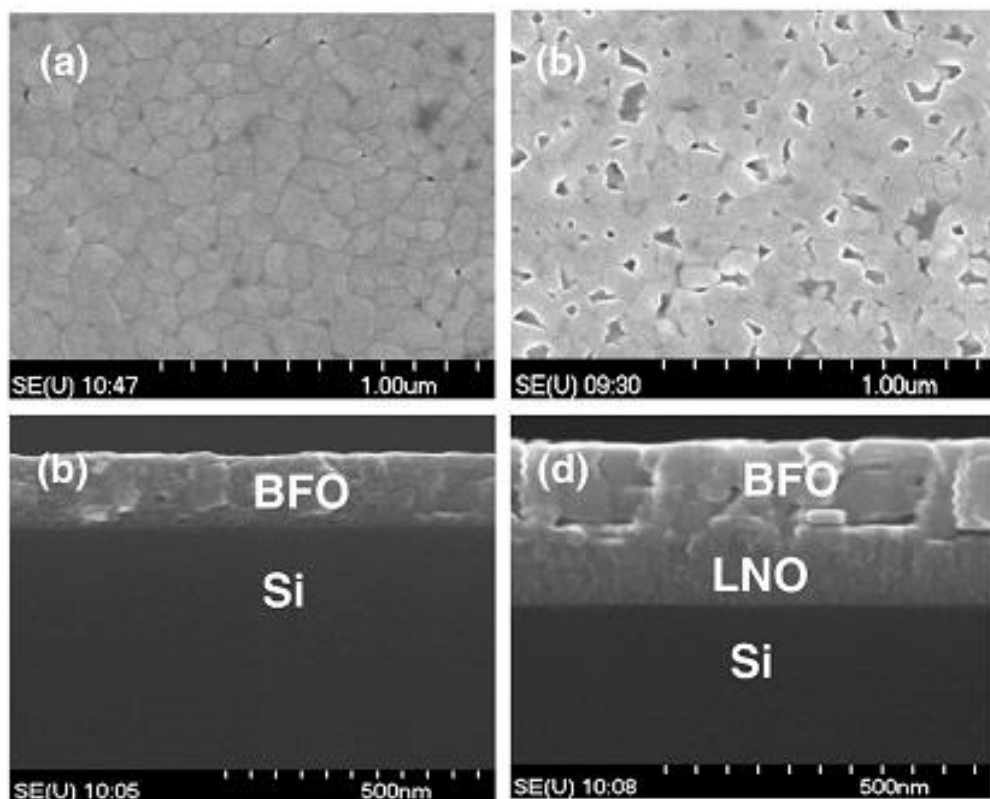
^۲ Metalorganic chemical vapor deposition

^۳ Molecular beam epitaxy



شکل ۲-۳ طیف پراش پرتوی ایکس تهیه شده از لایه‌های فریت بیسموت بر روی زیر لایه‌های مختلف [۲۰].

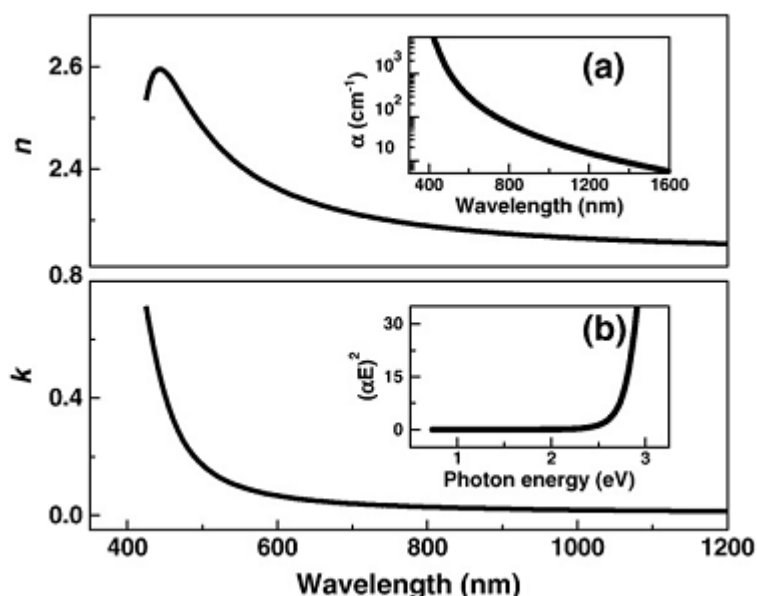
بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از سطح لایه‌ها (شکل ۲-۴) نشان داد که نمونه لایه نشانی شده روی سیلیکون سطح به مراتب یکنواخت‌تر و صاف‌تری دارد در حالی که نمونه لایه نشانی شده روی LaNiO_3 دارای سطحی با حفره‌های بسیار می‌باشد. در این پژوهش دلیل مشاهده یکنواختی سطح لایه انباشته شده روی سیلیکون ناهمواری سطح LaNiO_3 که به عنوان هسته‌های رشد در لایه تهیه شده بر روی این لایه حائل موجب ایجاد ناهمواری و حفره در سطح لایه نهایی می‌شود. این امر می‌تواند در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از سطح مقطع نمونه‌ها دیده بشود.



شکل ۲-۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از لایه نازک فریت بیسموت بر روی زیر لایه‌های مختلف [۲۰].

با استفاده از روش بیضی‌سنجی^۱ در بازه طول موجی ۴۰۰ تا ۱۶۰۰ نانومتر نمودارهای ثابت‌های اپتیکی نمونه بدست آمدند که در شکل ۲-۵ نمایش داده شده‌اند. در نمودار ضریب شکست بر حسب طول موج یک قله در محدوده ۴۴۵ nm مشاهده می‌شود که معادل انرژی ۲/۷۹ eV بوده و بنابر ادعای نویسندگان مقاله می‌تواند مربوط به گاف نواری مستقیم در نمونه باشد. همچنین طیف جذب نمونه که در شکل ضمیمه درونی شکل ۲-۵ نمایش داده شده است، نشان می‌دهد که لایه تهیه شده در محدوده نورهای آبی و سبز جذب بالایی دارد در حالی که در محدوده فروسرخ مقدار جذب چشمگیر نیست. گاف نواری که از طیف جذبی نمونه بدست می‌آید برابر ۲/۷۴ eV می‌باشد.

^۱ Spectroscopic ellipsometry

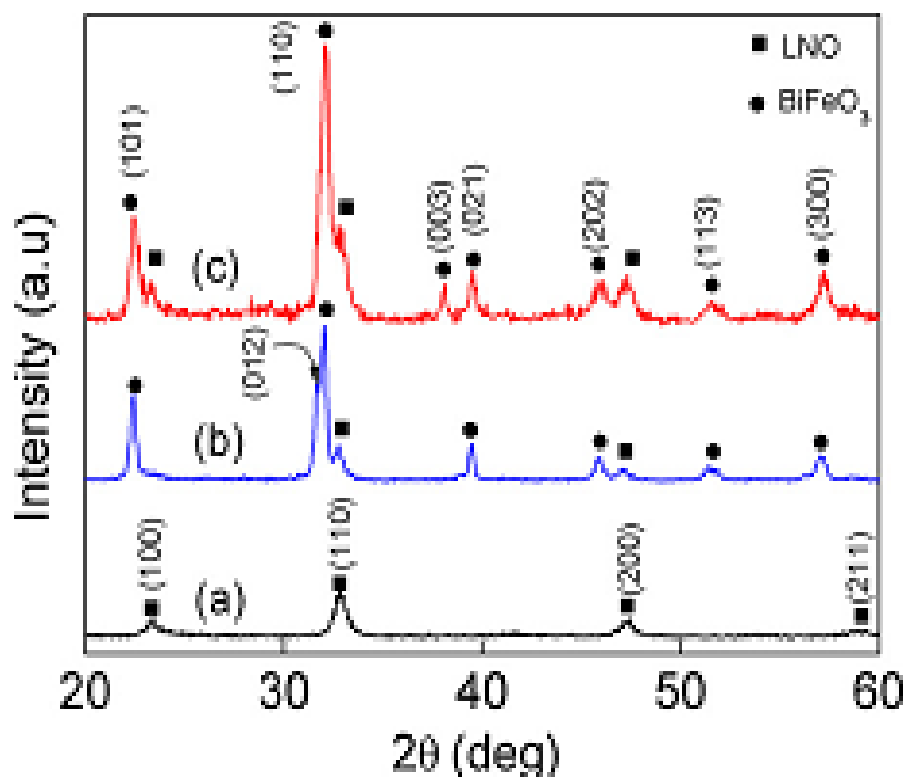


شکل ۲-۵: ثابت‌های اپتیکی (n و k) لایه‌های فریت بیسموت لایه نشانی شده روی زیر لایه سیلیکون. شکل داخلی a ضریب جذب α و شکل b مربوط به گاف نواری لایه است [۲۰].

۲-۱-۳-۲- بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص الکتریکی ترکیب Pt/BiFeO₃/LNO

در تحقیق چن و همکارانش اثر دمای بازپخت بر خواص لایه نازک فریت بیسموت مورد بررسی قرار گرفت [۳۸]. در این تحقیق با استفاده از نیترات‌های آهن و بیسموت به عنوان مواد اولیه، محلول مورد نظر تهیه شده و به روش سل-ژل چرخشی در سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه برای مدت ۳۰ ثانیه بر روی زیرلایه سیلیکون (Si (111)) با لایه حائل LaNiO₃ به ضخامت ۲۰۰ نانومتر لایه نشانی شد. در این پژوهش پس از هر بار لایه نشانی، لایه برای مدت ۵ min در دمای ۳۵۰ °C گرما داده شدند و این فرآیند لایه نشانی و گرمادهی برای چندین مرتبه تکرار شد تا لایه فریت بیسموت ضخامت مطلوب را داشته باشد. در نهایت لایه‌های تهیه شده برای مدت ۳۰ min در دمای ۵۰۰ °C و یا ۶۰۰ °C حرارت دیدند تا لایه مورد نظر شکل بگیرد. در این پژوهش برای جبران فرار بیسموت در مرحله گرمادهی، از ۵ درصد مولی بیسموت بیشتر نسبت به آهن در تهیه محلول اولیه استفاده شده است. لایه فریت بیسموت تهیه شده دارای ضخامت ۲۵۰ nm بود.

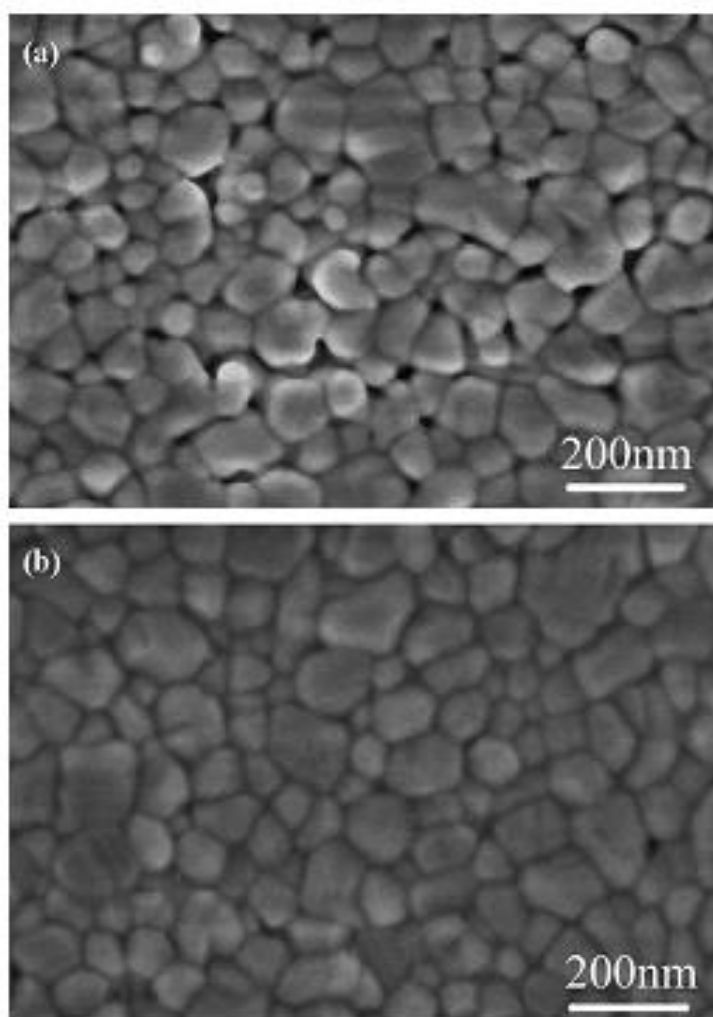
بررسی الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان داد (شکل ۲-۶) که اگرچه لایه حائل LaNiO_3 دارای راستای ترجیحی (۱۱۰) است اما لایه فریت بیسموت بازپخت شده در دمای 500°C راستای ترجیحی ندارد ولی لایه تهیه شده در 600°C مثل لایه حائل دارای راستای ترجیحی (۱۱۰) می‌باشد. قابل ذکر است که در الگوی پراش پرتو ایکس هیچکدام از نمونه‌ها اثری از فازهای ثانویه و ناخالصی مشاهده نشد. این نتایج نشان داد که لایه حائل LaNiO_3 می‌تواند گزینه مناسبی برای رشد لایه‌های جهت دار فریت بیسموت باشد.



شکل ۲-۶: طرح پراش پرتوی ایکس تهیه شده از لایه فریت بیسموت. (a) طرح پراش پرتوی ایکس تهیه شده از زیرلایه LNO/Si و (b) و (c) لایه های فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای 500°C و 600°C [۳۸].

تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از سطح نمونه‌های بازپخت شده در دماهای 500°C و 600°C در شکل ۲-۷ نمایش داده شده‌اند. با استفاده از این تصاویر اندازه متوسط دانه‌ها برای نمونه‌های

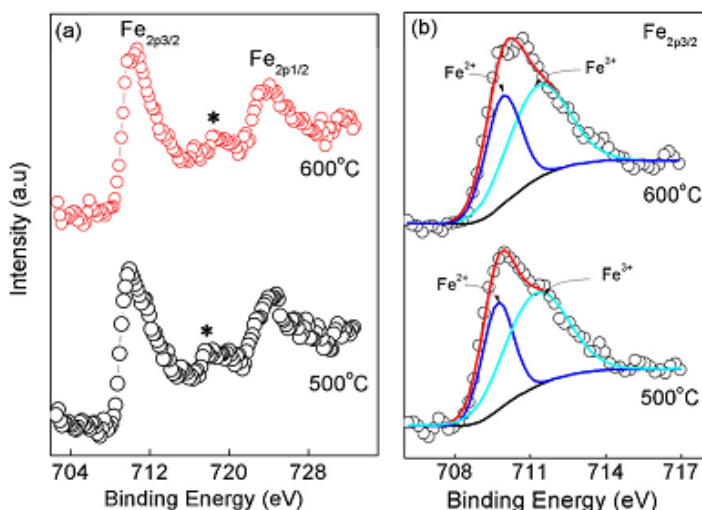
بازپخت شده در دماهای 500°C و 600°C به ترتیب برابر $51/4\text{ nm}$ و $78/3\text{ nm}$ گزارش شد. همچنین این تصاویر نشان داد که نمونه بازپخت شده در دمای 600°C دارای سطح چگال تر و یکنواخت‌تری نسبت به نمونه بازپخت شده در دمای 500°C می‌باشد. این نتایج نشان داد که تغییر دمای بازپخت می‌تواند با تاثیر بر بلورینگی و مورفولوژی و تغییر سطح لایه موجب تغییر در ویژگی‌های لایه نازک فریت بیسموت بشود که این امر می‌تواند بر خواص الکتریکی نمونه‌ها تاثیر داشته باشد.



شکل ۲-۷: تصویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از سطح لایه‌های نازک فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای مختلف [۳۸].

یکی از عواملی که بر خواص الکترونی نمونه‌های فریت بیسموت تاثیر زیادی دارد وجود تهی جاهای اکسیژن در این نمونه‌ها است که موجب تغییر رفتار الکترونی ماده می‌شود. از عوامل موثر در تراکم تهی جاهای اکسیژن وجود یون‌های آهن با حالت اکسایش $+2$ است. در واقع به منظور حفظ خنثایی بار به ازای هر دو یون آهن که به جای حالت اکسایش $+3$ در حالت اکسایش $+2$ قرار داشته باشند، وجود یک تهی جای اکسیژن که به منزله دو بار مثبت می‌باشد نیاز است. چنین برداشتی در این پژوهش نیز وجود داشته و نویسندگان به منظور بررسی خواص الکترونی نمونه‌ها به مطالعه و بررسی حالت اکسایش یون‌های آهن پرداخته‌اند. برای بررسی حالت اکسایش یون‌های آهن در مقالات مختلفی از جمله مقاله مورد مطالعه در این بخش از الگو^۱ XPS استفاده شد. در این بررسی نویسندگان با توجه به این مطلب که حالت اکسایش $+3$ یا $+2$ یون آهن را می‌توان با استفاده از بررسی قله $Fe_{2P\ 3/2}$ انرژی بستگی الکترون در الگو XPS تعیین کرد به مطالعه این طیف پرداخته‌اند. شکل ۲-۸ الگو XPS نمونه‌های بازپخت شده در دماهای $500^\circ C$ و $600^\circ C$ را نمایش می‌دهد. در این گزارش نویسندگان با تجزیه هر یک از قله‌های $Fe_{2P\ 3/2}$ به دو قله توانسته‌اند نسبت یون‌های Fe^{+2} به Fe^{+3} را برای هریک از نمونه‌ها بدست آورند. نسبت $Fe^{+3}:Fe^{+2}$ برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای $500^\circ C$ و $600^\circ C$ به ترتیب برابر $3:1$ و $2:1$ است که نشان می‌دهد با افزایش دمای بازپخت تراکم یون‌های Fe^{+2} در نمونه افزایش می‌یابد.

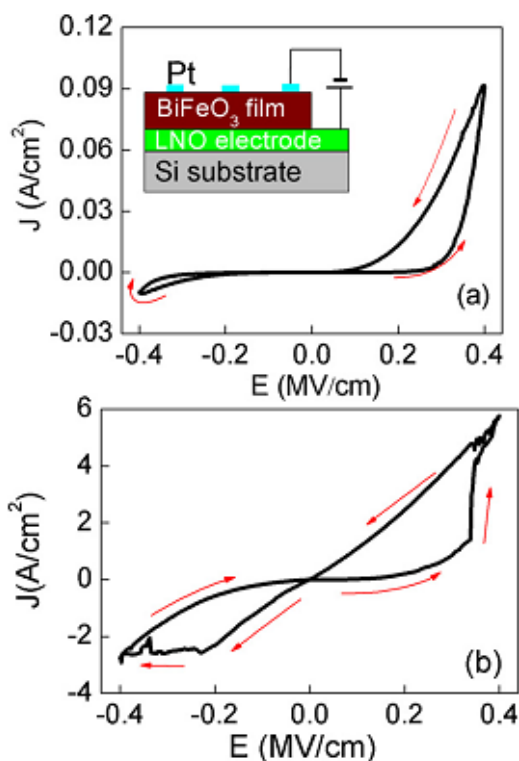
^۱ X-ray photoelectron spectroscopy



شکل ۲-۸: (a) الگوی xps مربوط به Fe 2p و (b) بخش Fe 2p 3/2 الگوی xps نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف [۳۸].

همانطور که در بالا عنوان شد افزایش تراکم یون‌های Fe^{+2} در نمونه متناظر با یک افزایش در تراکم تهی‌جا‌های اکسیژن می‌باشد. نویسندگان ادعا کرده‌اند که این افزایش تراکم موجب افزایش رسانندگی در نمونه خواهد شد و آزمایش اثر دیودی را که روی نمونه‌ها انجام داده‌اند به عنوان شاهد این فرآیند معرفی کرده‌اند. در این آزمایش با استفاده از نمونه‌های تهیه شده در دو دمای بازپخت مختلف دو قطعه دیودی تهیه شده است و با اعمال ولتاژ در هر دو جهت از بالا به پایین و از پایین به بالا در نمونه، چگالی جریان عبوری از لایه ثبت شده است. طرح واره این آزمایش و قطعه دیودی به همراه نمودارهای بدست آمده برای هر دو نمونه در شکل ۲-۹ نشان داده شده است. همانطور که از نمودار چگالی جریان بر حسب میدان اعمالی برای نمونه بازپخت شده در دمای $500^{\circ}C$ دیده می‌شود، این نمونه رفتار دیودی خوبی از خود نشان می‌دهد به صورتی که با اعمال میدان از یک سو جریان به خوبی از نمونه عبور می‌کند در حالیکه با اعمال همان اندازه میدان از سوی دیگر جریان عبوری از نمونه تقریباً صفر می‌شود. قطعه ساخته شده با نمونه بازپخت شده در دمای $600^{\circ}C$ چنین رفتاری از خود نشان نمی‌دهد و با اعمال میدان از هر دو سو

جریان از نمونه عبور می‌کند. نویسندگان مقاله این امر را ناشی از افزایش تراکم بارهای آزاد در نمونه دوم عنوان کرده‌اند.



شکل ۹-۲: نمودار J - E لایه‌های فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای (a) ۵۰۰ °C و (b) ۶۰۰ °C. شکل داخلی طرح شماتیک قطعه تهیه شده برای آنالیز دیودی لایه‌های فریت بیسموت [۳۸].

۲-۳-۱-۳- بررسی اثر آرایش فلزات واسطه در جایگاه آهن بر خواص فریت بیسموت

در تحقیقی که گروه خارل و همکارانش انجام دادند اثر جانمایی فلزات واسطه در جایگاه‌های یون آهن بر خواص ساختاری، مغناطیسی و اپتیکی لایه نازک فریت بیسموت مورد بررسی قرار گرفت [۳۹]. در این پژوهش لایه نازک فریت بیسموت با ۳ درصد جانمایی یون فلزات واسطه در جایگاه‌های یون‌های آهن به روش انباشت سل-ژل چرخشی بر روی زیر لایه رسانای سیلیکون ((Si (100)) لایه نشانی شد. در این

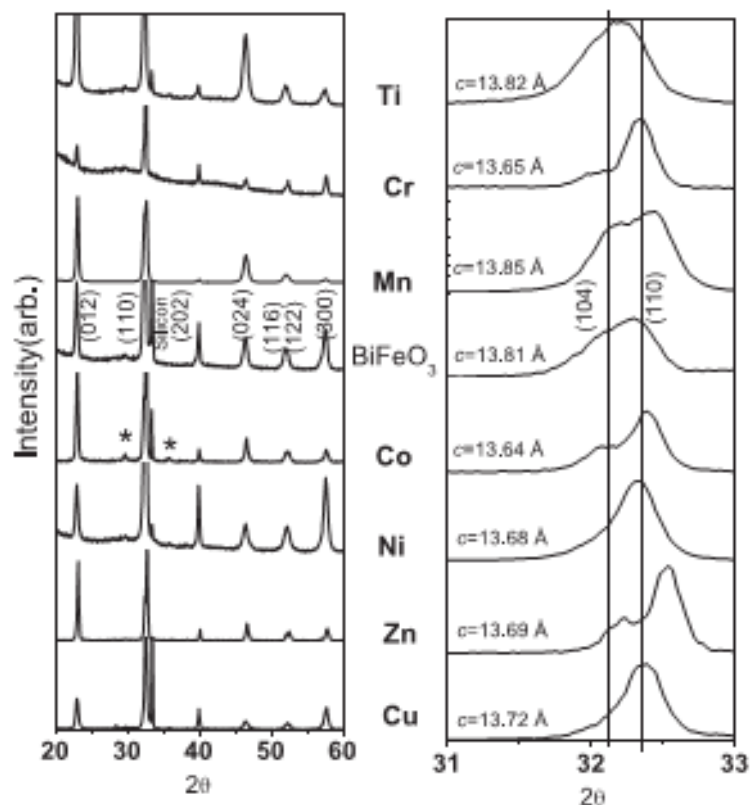
آزمایش لایه‌های نازک فریت بیسموت خالص با تهیه محلول از ترکیب ۲-اتیل هگزانات بیسموت^۱ با ۲-اتیل هگزانات آهن^۲ با نسبت مولی یک به یک به روش انباشت چرخشی با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه برای مدت ۱۵ ثانیه بر روی لایه سیلیکون رسانا لایه نشانی شد و سپس برای مدت ۹۰ ثانیه در دمای °C ۵۵۰ گرما داده شد تا مواد آلی از لایه حذف شوند. این فرآیند لایه نشانی و گرمادهی چندین مرتبه تکرار شد تا لایه‌هایی با ضخامت حدود ۱ μm بدست آید. در نهایت لایه‌های تهیه شده در دمای °C ۵۵۰ تا °C ۶۰۰ برای مدت ۱ ساعت در جو نیتروژن بازپخت شدند تا ساختار لایه تشکیل شود. برای تهیه لایه‌های فریت بیسموت آلاییده نیز همین فرآیند انجام شد با این تفاوت که درصد مناسب از یون‌های آهن به وسیله محلول‌های مشابه از فلزات واسطه Co, Mn, Cu, Ni, Ti و Zn جانشانی شدند.

خواص ساختاری لایه‌های نازک فریت بیسموت خالص و آلاییده با استفاده از آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت و محاسبه اندازه بلورک با استفاده از رابطه شرر نشان داد که متوسط اندازه بلورک نمونه خالص حدود ۱۷ نانومتر و این مقدار برای نمونه‌های آلاییده بین ۱۶ تا ۳۹ نانومتر می‌باشد. برای برخی آلایش‌ها قله‌های دو قلو در نزدیکی ۳۲ درجه فقط اندکی جابه‌جا شده‌اند در حالیکه با آلایش برخی دیگر از عناصر واسطه، مثل نیکل، این دو قله در هم ادغام شده و یک قله پهن‌تر تشکیل داده‌اند. نویسندگان مقاله بر این باورند که این نتایج نشان دهنده شروع یک گذار از فاز لوزی‌رخ به فاز راست گوشه یا چهار گوش در فریت بیسموت با جانشانی فلزات واسطه در جایگاه‌های آهن می‌باشد. با وجود اینکه این تغییر فاز می‌تواند موجب ایجاد تنش در نمونه بشود اما نویسندگان با استناد به نتایج طیف رامان عقیده دارند که این جانشانی‌ها تاثیری بر ایجاد کرنش در جایگاه‌های بیسموت ندارد. شکل ۲-۲

^۱ Bismuth 2-ethylhexanoate

^۲ Iron(III) 2-ethylhexanoate

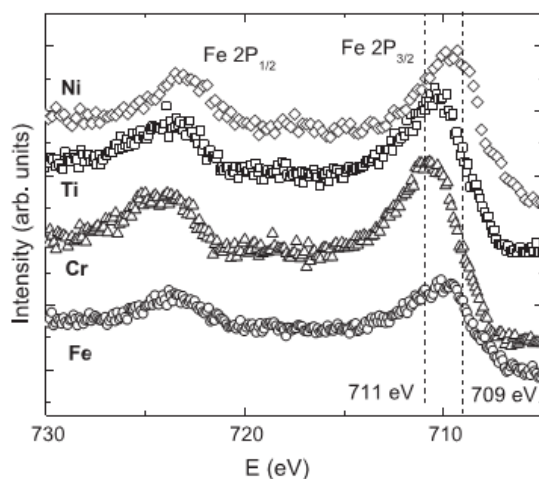
۱۰ الگوی XRD تهیه شده از نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلاییده را نشان می‌دهد و شکل سمت راست این الگو را در بازه نزدیک قله‌های دو قلو در زاویه حدود ۳۲ درجه نشان می‌دهد.



شکل ۲-۱۰: طرح پراش پرتوی ایکس تهیه شده از نمونه‌های فریت بیسموت آلاییده با عناصر فلزات واسطه مختلف [۳۹].

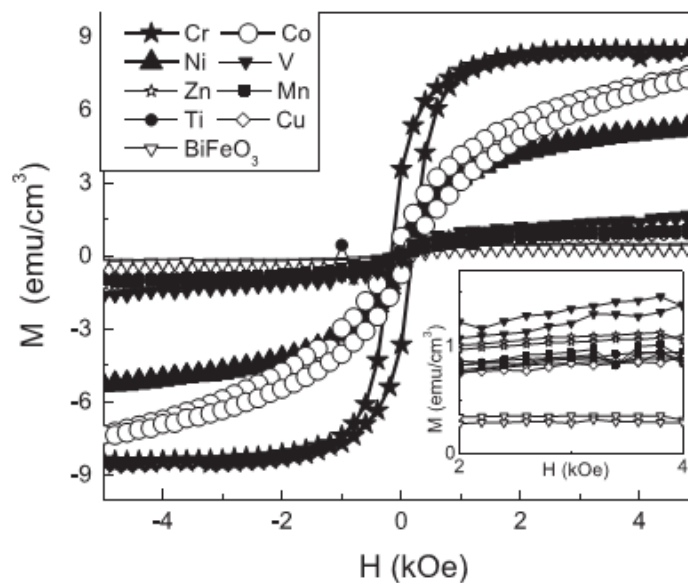
برای بررسی حالت اکسایش یون‌های آهن آنالیز XPS انجام شد که در شکل ۲-۱۱ نمایش داده شده است. در این شکل با توجه به اینکه برای نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلاییده با Cr و Ti قله مربوط به $Fe_{2P_{3/2}}$ در محدوده انرژی ۷۱۱ eV قرار دارد، لذا به نظر می‌رسد که برای این نمونه‌ها یون‌های آهن غالباً در حالت اکسایش +۳ یعنی به شکل Fe^{+3} وجود داشته باشند. اما برای نمونه آلاییده با نیکل این قله بیشتر در بازه انرژی ۷۰۹ eV قرار گرفته است که نشان دهنده این است که بخشی از یون‌های آهن دارای حالت اکسایش +۲ یعنی به شکل Fe^{+2} در سیستم حضور دارند. با وجود اینکه مقالات بسیاری گزارش کرده‌اند به دلیل فرآیند جهش الکترونی و جفت شدگی مغناطیسی که بین یون‌های Fe^{+2} و Fe^{+3} اتفاق می‌افتد، وجود

یون‌های آهن با این حالت اکسایش می‌تواند تاثیر زیادی بر خواص الکتریکی و مغناطیسی نمونه‌های چند فروئی فریت بیسموت داشته باشد اما نویسندگان این پژوهش مدعی هستند که وجود این یون‌ها تاثیر زیادی بر خواص نمونه‌های سنتز شده ندارند.



شکل ۲-۱: آنالیز xps تهیه شده از نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلاییده با عناصر واسطه مختلف (Ni، Ti و Cr). خطوط نقطه چین جایگاه تقریبی قله‌های Fe 2p 3/2 مربوط به حالت‌های اکسایش $+3$ (711 eV) و $+2$ (709 eV) یون‌های آهن را نشان می‌دهد [۳۹].

بررسی حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلاییده نشان می‌دهد که آلایش‌های Ti، Mn، Cu، V و Zn مغناطش فریت بیسموت را خیلی افزایش نمی‌دهند اما آلایش جایگاه‌های آهن با عناصر Cr، Co و Ni موجب افزایش شدیدی در مغناطش لایه‌های فریت بیسموت می‌شوند. بیشترین مقدار مغناطش اشباع در میان نمونه‌های تولید شده مربوط به نمونه آلاییده با Cr با مغناطش اشباع $8/5 \text{ emu cm}^{-3}$ و میدان وادارندگی ۱۷۳ Oe و پس از آن نمونه آلاییده با Co با مغناطش اشباع $7/5 \text{ emu cm}^{-3}$ و میدان وادارندگی ۱۳۵ Oe است. شکل ۲-۱۲ نمودار حلقه پسماند مغناطیسی تهیه شده از نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلاییده با فلزات واسطه را نشان می‌دهد.



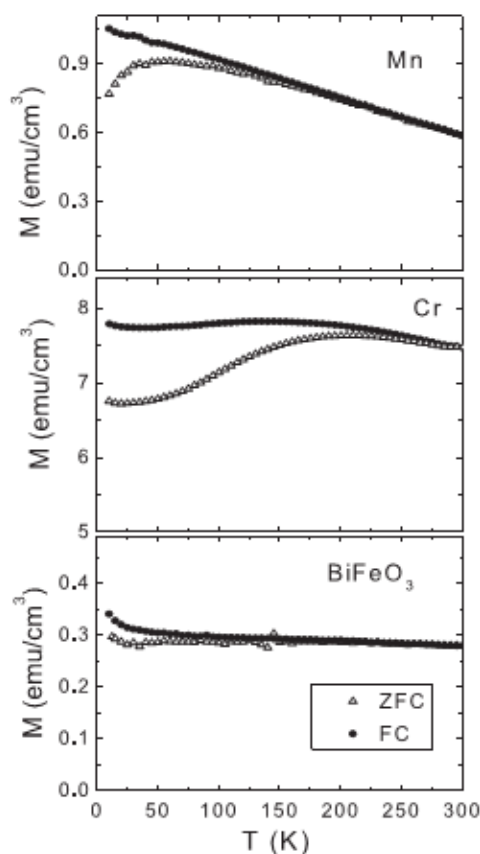
شکل ۲-۱۲ نمودار حلقه پسماند مغناطیسی ساختارهای فریت بیسموت خالص و آلیش یافته با عناصر واسطه [۳۹].

به منظور بررسی احتمال تاثیر فازهای ثانویه مغناطیسی بر خواص مغناطیسی نمونه‌های تولید شده، نمودارهای مغناطش نمونه‌ها بر حسب دما، در دو حالت سرد سازی در حضور میدان مغناطیسی (FC^1) و بدون اعمال میدان (ZFC^2)، بدست آمده که در شکل ۲-۱۳ نمایش داده شده‌اند. برای نمونه، فقط نمودارهای مربوط به نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلائیده با Cr و Mn نمایش داده شده است. در نمودار مربوط به فریت بیسموت خالص منحنی‌های FC و ZFC خیلی به هم نزدیک هستند و یک خمش دنباله کوری در دماهای پایین مشاهده می‌شود. اما در نمودارهای مربوط به فریت بیسموت آلائیده، منحنی ZFC از منحنی FC فاصله داشته و در منحنی ZFC یک قله مشاهده می‌شود که این نشانه‌ها مربوط به فاز ابرپارامغناطیس است و می‌تواند نشانه‌ای از وجود فازهای مغناطیسی ثانویه نانو مقیاس در این نمونه‌ها باشد. اگرچه این نشانه‌ها از احتمال تاثیر فازهای ثانویه مغناطیسی بر مغناطش فریت بیسموت آلائیده خبر می‌دهند اما نویسندگان مقاله با ذکر دو دلیل زیر این احتمال را رد کرده‌اند. اولین دلیل اینکه اگر فقط

¹ Field cooled

² Zero field cooled

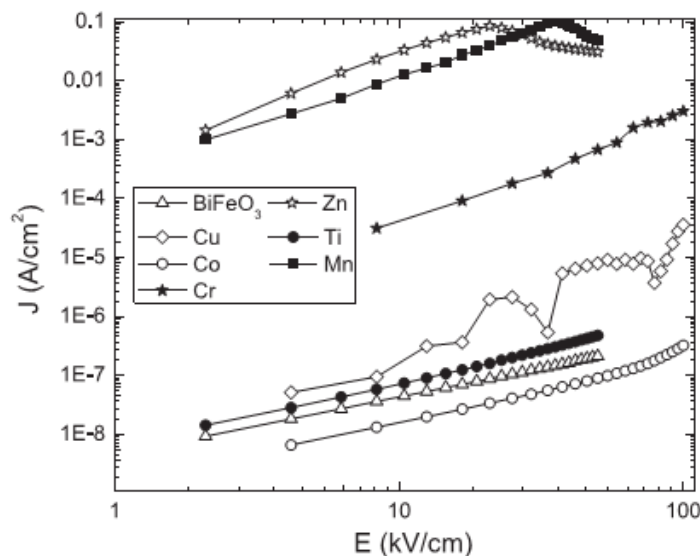
فازهای ثانویه مغناطیسی بودند که بر مغناطش نمونه تاثیر داشتند در نمودار ZFC باید با کاهش دما به سمت صفر ($T=0$) مغناطش نمونه به سمت صفر میل می کرد ($M=0$) که در عمل چنین چیزی مشاهده نمی شود. دومین دلیل اینکه مقادیر بدست آمده برای مغناطش، از مقادیری که قبلاً در مقالات برای نمونه های فریت بیسموت حاوی فازهای ثانویه مغناطیسی اکسید آهن گزارش شده، به طور چشمگیری کوچکتر است.



شکل ۲-۱۳: منحنی مغناطش تحت میدان سرد ساختار BiFeO_3 آلايش يافته با Mn (نمودار بالا)، آلايش يافته با Cr (نمودارمیانى) آلايش نيافته (نمودار پايينى) [۳۹].

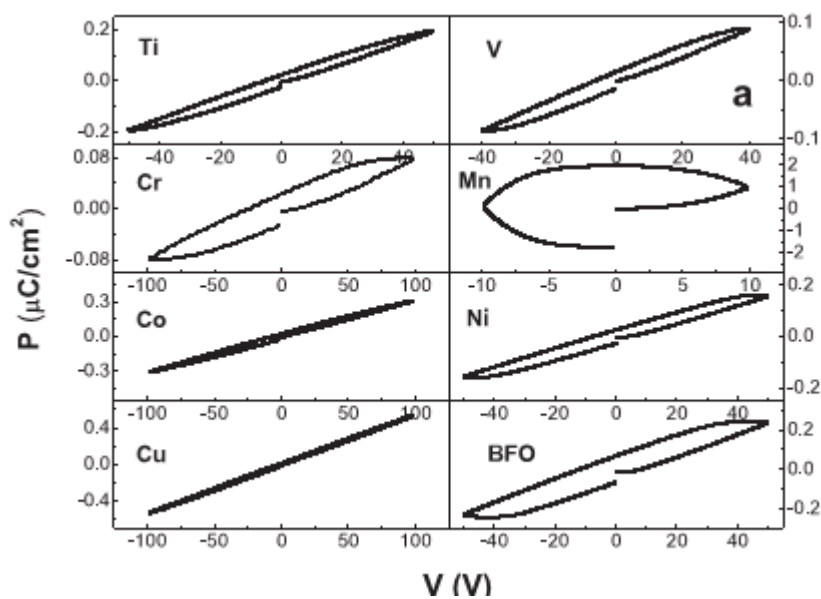
برای بررسی خواص الکتریکی، نمودار چگالی جریان بر حسب میدان الکتریکی ($J-E$) برای نمونه های خالص و آلائیده رسم شده است (شکل ۲-۱۴). تقریباً تمام آلايش ها موجب افزايش رسانندگی فریت بیسموت شده اند و دو نمونه آلائیده با Zn و Mn بیشترین رسانندگی را داشته و به عنوان رسانا

معرفی شده‌اند. تنها نمونه‌ای که در مقایسه با فریت بیسموت خالص رسانندگی کمتری دارد نمونه آلاییده با Co است که رسانندگی نسبتاً کمتری نسبت به نمونه فریت بیسموت خالص دارد.



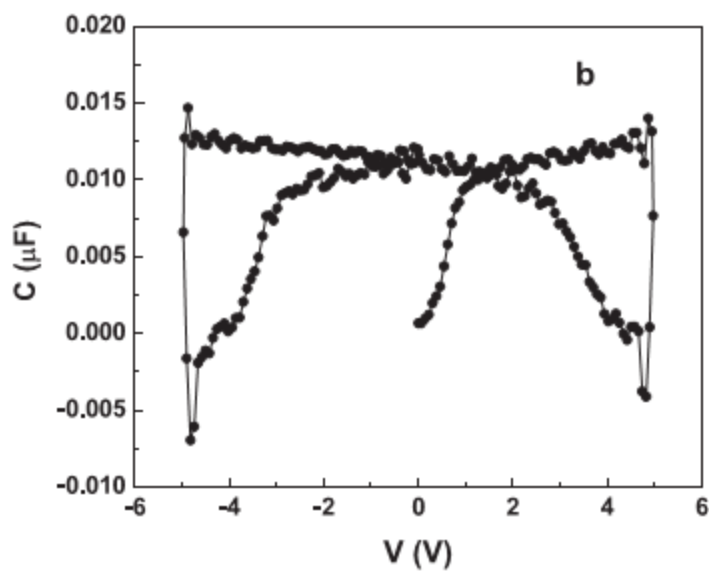
شکل ۲-۱۴: نمودار J-E لایه ی نازک BiFeO₃ آرایش یافته با عناصر فلزات واسطه [۳۹].

به گفته نویسندگان، این نتایج با نتایجی که قبلاً برای نمونه‌های آلاییده با Cr و Mn بدست آمده بود، که نشان می‌داد آرایش این عناصر موجب کاهش جریان نشتی می‌شود، در تضاد است. این رسانندگی نسبتاً زیاد نمونه‌های آلاییده موجب مشکل شدن مشاهده گشتاور فروالکتریکی از روی نمودار حلقه قطبش الکتریکی نمونه‌ها می‌شود. با این وجود برای بررسی بیشتر خواص الکتریکی، نمودار قطبش الکتریکی برحسب ولتاژ برای نمونه‌های مختلف بدست آمده است که در شکل ۲-۱۵ نمایش داده شده است. این نمودارها نشان دهنده نمونه‌های هستند که اتلاف دی‌الکتریک بالایی دارند. تنها دو نمونه فریت بیسموت خالص و آلاییده با Cr نشانه‌هایی از قطبش اشباع را نشان می‌دهند.



شکل ۲-۱۵: حلقه ی پسماند الکتریکی نمونه های فریت بیسموت خالص و آلائیده [۳۹].

نویسندگان برای نمونه فریت بیسموت خالص با استفاده از نمودار P-E که در بالا نمایش داده شده است را رسم کردند (شکل ۲-۱۶) و عنوان کردند که شکل پروانه‌ای این نمودار می‌تواند نشانه‌ای از وجود نظم فروالکتریکی در این نمونه باشد.



شکل ۲-۱۶: نمودار ظرفیت بر حسب ولتاژ (C-V) فریت بیسموت خالص [۳۹].

در نهایت در این مقاله عنوان شده است که بررسی اثر آلودگی فلزات واسطه (TM) روی خواص مغناطیسی و الکتریکی فریت بیسموت یک روند منظم و سیستماتیک از خود نشان نمی‌دهد و به نظر می‌رسد که تاثیر عوامل خارجی مثل چگالی دررفتگی و مرزخانه‌ها بیشتر از تاثیر عوامل داخلی باشد و تاثیر این عوامل داخلی و ذاتی در مقابل تاثیر عوامل خارجی قابل چشم پوشی است.

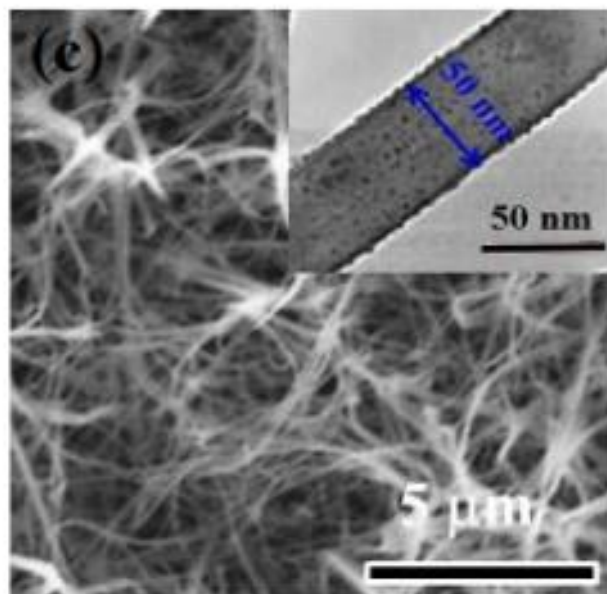
۲-۳-۲- ساختارهای صفر بعدی و یک بعدی فریت بیسموت

علاوه بر ساختارهای دو بعدی و لایه نازک، گزارشات مختلفی نیز از سنتز و مشخصه‌یابی ساختارهای یک بعدی مثل نانو میله‌ها و نانو لوله‌ها و نیز ساختارهای صفر بعدی مانند نانو ذرات فریت بیسموت ارائه شده است. البته حجم گزارشات در زمینه نانو ساختارهای یک بعدی خیلی کمتر از تعداد گزارشات و پژوهش‌های انجام شده در زمینه نانو ذرات فریت بیسموت است. در ادامه با اشاره به برخی پژوهش‌های انجام شده در زمینه تهیه و مشخصه‌یابی ساختارهای یک بعدی و نانو ذرات فریت بیسموت، نتایج برخی از این تحقیقات به اجمال ارائه شده است.

۲-۳-۲-۱- بررسی ویژگی‌های ساختاری و الکتریکی نانو تسمه‌های فریت بیسموت

در تحقیقی که لوجون و همکارانش انجام دادند با تهیه نانو تسمه‌های فریت بیسموت و استفاده از آن‌ها در یک ساختار $\text{Ag/BiFeO}_3/\text{FTO}$ به بررسی اثر تابش بر خواص الکتریکی این ساختار پرداختند [۴۰]. در این پژوهش برای تهیه نانو تسمه‌های فریت بیسموت از حل نیترات بیسموت و کلرید آهن در استون استفاده شد. پس از جداسازی رسوبات محلول حاصل به وسیله دستگاه سانتریفیوژ و شستشو با آب مقطر، مخلوط تهیه شده از رسوبات در آب مقطر در یک اتوکلاو برای مدت ۱۴۴ ساعت در دمای 120°C گرما داده شد و پس از جمع آوری پودر حاصله و شستشو مجدد با آب مقطر و اتانول برای مدت ۱۲ ساعت در دمای 70°C خشک گردید. پودری که به این روش تهیه شده به شکل نانو تسمه‌هایی با قطر حدود

۵۰ nm می‌باشد که تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری تهیه شده از آن در داخل شکل ۲-۱۷ نمایش داده شده است.

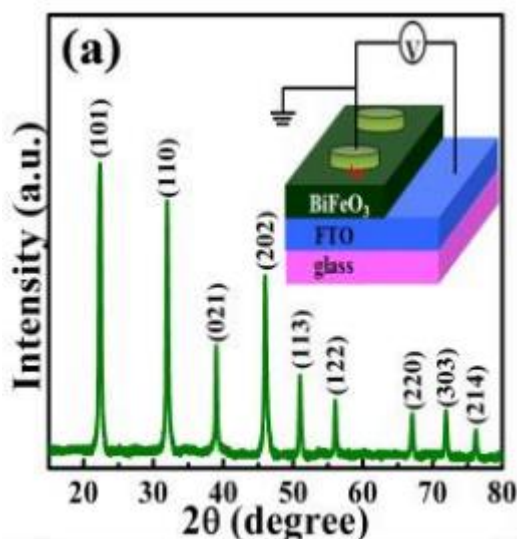


شکل ۲-۱۷: نانو تسمه‌هایی با قطر حدود ۵۰ نانومتر می‌باشد که تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری تهیه شده [۴۰].
 برای بررسی خواص ساختاری و الکتریکی نانو تسمه‌های فریت بیسموت تهیه شده یک لایه به ضخامت ۵۰۰ nm بر روی زیر لایه رسانای شفاف^۱ FTO به روش انباشت چرخشی با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه برای مدت ۲۰ ثانیه انباشت شد. از FTO به عنوان اتصال الکتریکی پایینی استفاده شد و برای اتصال بالایی لایه کوچکی با ضخامت ۱۰۰ nm و قطر ۰/۵ میلی‌متر از جنس نقره با استفاده از روش کندوپاش بر روی لایه فریت بیسموت لایه نشانی شد.

نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس نشان داد که نانو تسمه‌های تهیه شده دارای فاز خالص با بلورینگی مناسب و ساختار پروسکایت با گروه فضایی R3c بوده و اثری از فازهای ثانویه در الگوی پراش پرتوی ایکس

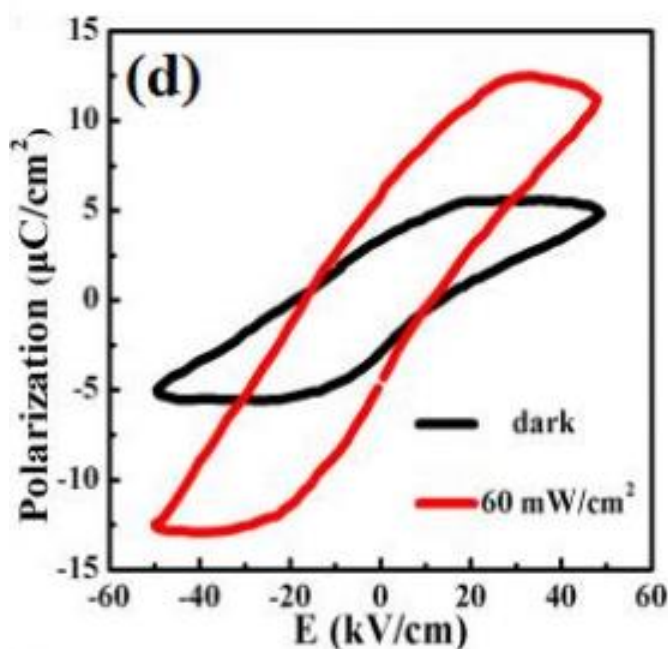
^۱ Fluorine-doped tin oxide

نمونه دیده نمی‌شود. شکل ۲-۱۸ الگوی XRD تهیه شده از نانو تسمه‌ها را به همراه طرح واره قطعه ساخته شده از این نانو تسمه‌ها نشان می‌دهد. همچنین در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از لایه تولید شده از نانو تسمه‌های فریت بیسموت (شکل ۲-۱۷)، تسمه‌های با قطر حدود ۵۰ nm و طولی که تا چند میکرومتر می‌رسد را نشان می‌دهد.



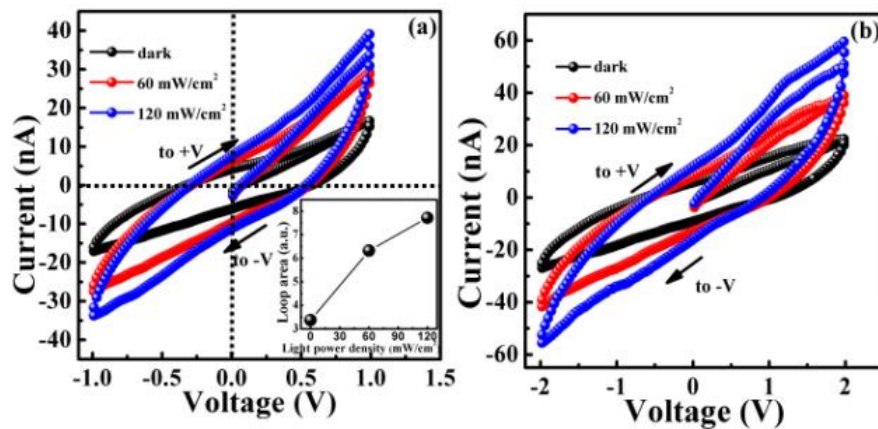
شکل ۲-۱۸: الگوی XRD تهیه شده از نانوریبون‌ها را به همراه طرح واره قطعه ساخته شده از این نانو تسمه‌ها [۴۰].

برای بررسی ویژگی فروالکتریکی نمونه، حلقه پسماند الکتریکی (قطبش الکتریکی) برحسب میدان الکتریکی اعمالی (P-E)، در فرکانس ۲۰ Hz از نمونه در شرایط تاریکی و تحت تابش نور اندازه‌گیری شد که در شکل ۲-۱۹ نمایش داده شده است. این نتایج نشان داد که تحت تابش حلقه پسماند خیلی تغییر می‌کند و مقادیر قطبش اشباع و باقیمانده افزایش زیادی پیدا می‌کنند. برای نمونه تحت تابش 2 mW/cm^2 ۶۰ قطبش اشباع و قطبش باقیمانده به ترتیب حدود ۱۵۰٪ و ۷۰٪ افزایش می‌یابند که این نتایج از یک جفت شدگی قوی بین خواص اپتیکی و ویژگی‌های فروالکتریکی در نانو تسمه‌های تک فاز فریت بیسموت خبر می‌دهد. نویسندگان مقاله معتقدند که این بهبود قابل توجه در ویژگی‌های فروالکتریکی می‌تواند مربوط به تولید بارهای الکتریکی بوسیله تابش در مرز حوزه‌ها باشد.



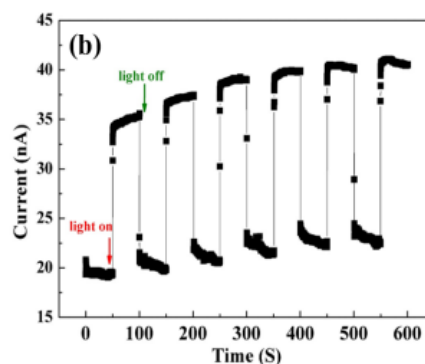
شکل ۲-۱۹: حلقه پسماند الکتریکی، قطبش الکتریکی بر حسب میدان الکتریکی اعمالی (P-E)، در فرکانس ۲۰ هرتز از نمونه در شرایط تاریکی و تحت تابش نور [۴۰].

با استفاده از قطعه ساخته شده، نمودار جریان بر حسب ولتاژ نمونه در شرایط تاریکی و تحت تابش نور سفید بدست آمد که در شکل ۲-۲۰ نمایش داده شده است. بنا به گفته نویسندگان پژوهش، حلقه‌های پسماند از دو مؤلفه ناشی می‌شوند، اولین مؤلفه مربوط به سرعت جاروب کردن ولتاژ می‌باشد و دومین مؤلفه که به تغییرات ظرفیت خازن تهیه شده مربوط است از تجمع حامل‌های بار در سطوح مشترک BFO/Ag و BFO/FTO ناشی می‌شود. آنچه در این نمودارها بیشتر به چشم می‌آید تاثیر زیاد تابش نور بر روی حلقه پسماند چگالی جریان بر حسب ولتاژ نمونه‌ها است که از جفت شدگی بین خواص الکتریکی و اپتیکی نمونه حکایت دارد. شکل ۲-۲۰ نمودارهای چگالی جریان بر حسب ولتاژ را در شرایط تاریکی و تحت تابش نور با دو توان مختلف 60 mW/cm^2 و 120 mW/cm^2 در دو بازه از -۱ تا +۱ و از -۲ تا +۲ نشان می‌دهد. شکل ضمیمه شده در درون شکل ۲-۲۰ الف تغییرات مساحت حلقه پسماند الکتریکی را بر حسب توان منبع نور نشان می‌دهد. در این نمودارها می‌توان تاثیر تابش نور را بر خواص الکتریکی نمونه‌ها مشاهده کرد.



شکل ۲-۲۰: تغییرات مساحت حلقه پسماند الکتریکی را بر حسب توان منبع نور [۴۰].

در ادامه نویسندگان به منظور بررسی بیشتر خاصیت نورتابی نمونه، به بررسی پدیده سوئیچ‌زنی در نمونه پرداخته‌اند. با رسم نمودار جریان بر حسب زمان با روشن و خاموش کردن نور، یک فرآیند سوئیچ کردن بین حالت‌های با رسانندگی بالا و رسانندگی پایین در نمونه مشاهده می‌شود. تغییرات سریع جریان با روشن و خاموش شدن منبع نور می‌تواند کاربردهایی در حوزه ذخیره سازی اطلاعات داشته باشد. نویسندگان معتقدند، این واقعیت که با تابش نور هر دو حلقه پسماند فروالکتریکی و جریان بر حسب ولتاژ تغییرات زیادی را از خود نشان می‌دهند می‌تواند این ماده را به گزینه خوبی برای تحقیقات در زمینه حافظه‌های چند حالت^۱ تبدیل کند.



^۱ Multi state memory devices

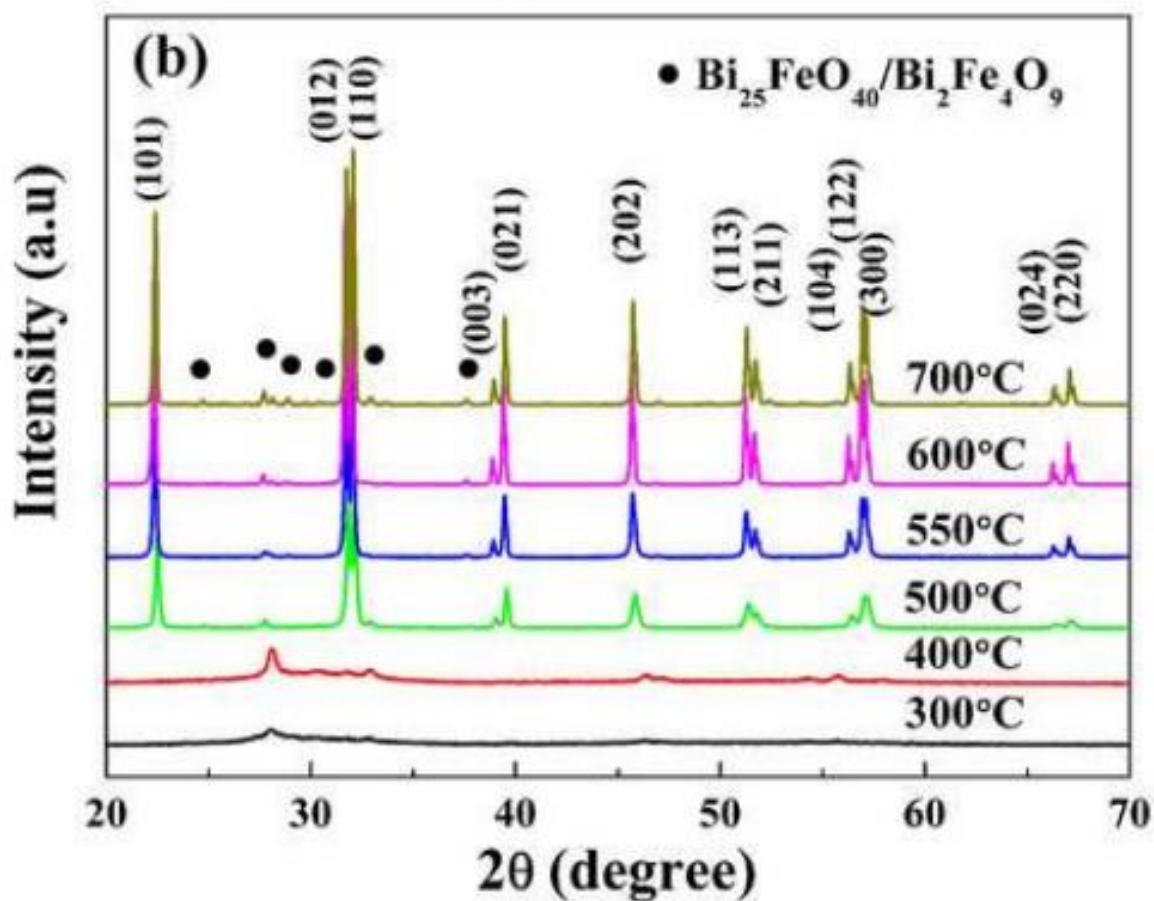
شکل ۲-۲۱: نمودار زمان بر حسب جریان با روشن و خاموش کردن نور [۴۰].

۲-۳-۲- مطالعه اثر دما و زمان باز پخت، افزایش غلظت بیسموت و آلیش Nd بر خواص

نانوذرات فریت بیسموت

در تحقیقی که وانگ و همکارانش انجام دادند، اثر زمان و دمای بازپخت، افزایش محتوای بیسموت (Bi) و همچنین اثر آلیش نئودیمیوم (Nd) بر خواص نانو ذرات فریت بیسموت سنتز شده به روش سل-ژل مورد بررسی قرار گرفت [۲۴]. در این پژوهش نانوذرات فریت بیسموت خالص با تهیه محلول از ترکیب نیترات فلزات آهن و بیسموت در مخلوط اسید استیک و ۲-متوکسی اتانول در دمای 60°C به طور مداوم در یک همزن مغناطیسی برای مدت ۱ ساعت سنتز شدند. محلول بدست آمده سپس در دمای 90°C برای مدت ۱۲ ساعت خشک سازی و در نهایت در دماهای 300°C تا 700°C برای مدت ۰/۵ تا ۲ ساعت بازپخت شد. از همین روش سنتز برای تهیه نمونه‌هایی با ۰ تا ۱۰ درصد نسبت مولی بیسموت اضافه در مقایسه با آهن نیز استفاده شد.

الگوی پراش پرتو ایکس تهیه شده از نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف در شکل ۲-۲۲ نمایش داده شده است. در این شکل دیده می‌شود که به ازای دماهای بازپخت پایین 300°C و 400°C ، فاز بلوری تشکیل نشده و ساختار نمونه بی شکل است. با افزایش دمای بازپخت تا 500°C قله‌های مربوط به ساختار پروسکایت فریت بیسموت نمایان شدند که نشان دهنده تشکیل ساختار بلوری BiFeO_3 با ساختار پروسکایت اعوجاج یافته با گروه فضایی $R3c$ است. با افزایش دمای بازپخت تا 550°C قله‌های مربوط به تشکیل فریت بیسموت ظاهر می‌شوند که نشان دهنده بهبود خاصیت بلوری نمونه است. با افزایش بیشتر دما به بیشتر از 600°C قله‌های مربوط به تشکیل فازهای ثانویه مثل $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ و $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ظاهر می‌شوند که نویسندگان مقاله معتقدند این به دلیل نزدیک شدن دما به دمای تجزیه BiFeO_3 و تشکیل فازهای ناخواسته است.



شکل ۲-۲۲: الگوی پراش پرتوی ایکس تهیه شده از نمونه های بازپخت شده در دماهای مختلف [۲۴].

در ادامه نویسندگان به بررسی اثر زمان بازپخت برای نمونه تهیه شده در شرایط قبل با دمای بازپخت

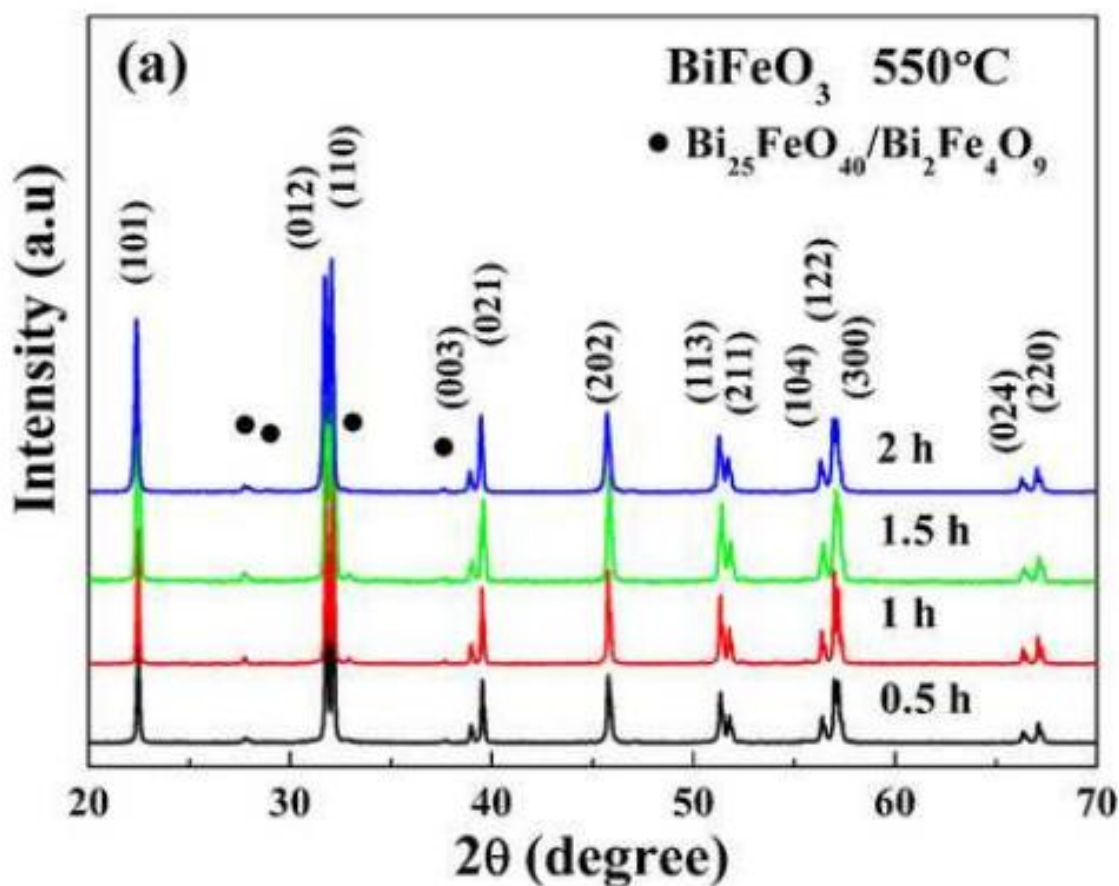
۵۵۰ °C پرداختند. نمودار الگوی پراش پرتوی ایکس تهیه شده از نمونه های بازپخت شده در دمای ۵۵۰ °C

در زمان های بازپخت مختلف از ۰/۵ تا ۲ ساعت در شکل ۲-۲۳ نشان داده شده است. در این نمودار دیده

می شود که با افزایش زمان بازپخت از ۰/۵ ساعت تا ۲ ساعت همزمان با افزایش قله های پراش مربوط به

ساختار فریت بیسموت، قله های پراش مربوط به تشکیل فازهای ناخواسته نیز افزایش یافته است که

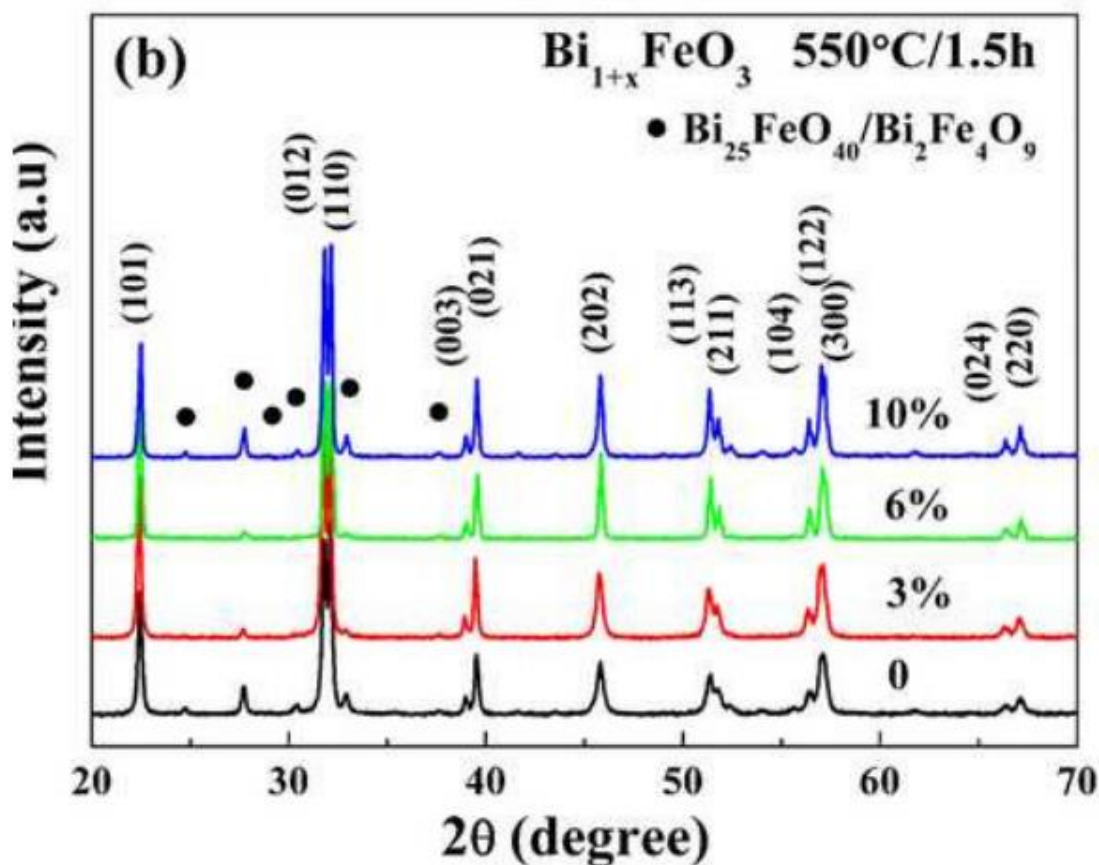
پژوهشگران این امر را به فراریت بیسموت در نتیجه فرآیند گرمادهی نسبت داده اند.



شکل ۲-۲۳: نمودار الگوی پراش پرتوی ایکس تهیه شده از نمونه های بازپخت شده در دمای ۵۵۰ °C در زمان های بازپخت مختلف از ۰/۵ تا ۲ ساعت [۲۴].

در ادامه محققان با در نظر گرفتن دمای ۵۵۰ °C و زمان ۱/۵ ساعت به عنوان بهترین شرایط بازپخت، به منظور کاهش فازهای ناخالصی که در نتیجه فرار بودن بیسموت بوجود آمده اند، تاثیر افزایش نسبت مولی بیسموت در مقابل آهن را مورد بررسی قرار دادند. در این مرحله نویسندگان با افزایش نسبت مولی بیسموت به میزان ۳، ۶ و ۱۰ درصد نسبت به آهن، تاثیر این عامل را مطالعه کردند. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ها در شکل ۲-۲۴ نمایش داده شده است. در این شکل دیده می شود که در مقایسه با نسبت مولی ۱:۱ (Fe:Bi) با افزایش نسبت مولی بیسموت به آهن (۱:۱/۰۳ و ۱:۱/۰۶) شدت قله های پراش مربوط به تشکیل ناخالصی کاهش می یابد اما با افزایش بیشتر نسبت مولی بیسموت به آهن تا ۱:۱/۱۰، حضور فازهای ناخالصی نیز

افزایش پیدا می‌کند. با توجه به این نتایج نویسندگان بهترین شرایط سنتز نانو ذرات فریت بیسموت را دمای بازپخت 550°C با زمان بازپخت $1/5$ ساعت و نسبت مولی Fe:Bi برابر $1:1/0.3$ تا $1:1/0.6$ عنوان کرده‌اند.



شکل ۲-۲۴: الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌ها با افزایش نسبت مولی بیسموت به میزان ۳، ۶ و ۱۰ درصد نسبت به آهن [۲۴].

فصل سوم

مواد و روش‌ها

۳-۱- مقدمه

هدف اصلی در این پژوهش سنتز و مشخصه یابی نانوساختارهای چند فروئی بر پایه فریت بیسموت بوده که می‌تواند در آینده تکنولوژی و قطعات الکترونی برای مثال در ذخیره سازی اطلاعات و تهیه حسگرهای الکتریکی و مغناطیسی کاربرد وسیعی داشته باشد. در این پروژه در مرحله اول به تهیه نانو ذرات فریت بیسموت خالص پرداخته شد و اثر دمای خشک سازی بر خواص ساختاری، دی‌الکتریکی، اپتیکی و مغناطیسی نانو ذرات تهیه شده مورد تحقیق قرار گرفت. در ادامه با استفاده از دمای بهینه برای خشک سازی، با تغییر دمای بازپخت سعی شد نمونه‌هایی با خلوص بیشتر تهیه بشود. در نهایت با بهره گیری از شرایط بهینه برای تهیه نانو ذرات فریت بیسموت خالص که در قسمت‌های قبل بدست آمد، اثر آلاینش عنصرهای نیکل (Ni) و منیزیم (Mg) و اثر آلاینش همزمان دوتایی این عناصر در جایگاه یون‌های آهن بر خواص نانو ذرات فریت بیسموت تهیه شده به روش سل-ژل مورد مطالعه قرار گرفت. در این بخش به توضیح فرآیند و مواد مورد استفاده برای تهیه نانو ذرات فریت بیسموت خالص و آلاینده توضیح داده می‌شود. در ادامه به معرفی روش‌های مورد استفاده برای آنالیز نانو ذرات سنتز شده به همراه روابط استفاده شده می‌پردازیم.

۳-۲- روش و مواد مورد استفاده برای تهیه نانو ذرات فریت بیسموت:

برای سنتز نانو ذرات فریت بیسموت خالص و آلاینده از روش شیمیایی سل-ژل استفاده شده است. در این پژوهش برای تهیه نانو ذرات فریت بیسموت خالص به روش محلول سازی سل-ژل از نیتрат‌های آبدار فلزات آهن و بیسموت به فرمول شیمیایی $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ و $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ به عنوان منابع کاتیون‌های فلزی و از ۲-متوکسی اتانول ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) به عنوان حلال نیترات‌های فلزی استفاده شد.

برای تهیه محلول به روش ذیل اقدام شد؛ ابتدا مقادیر مولی مناسب از نیتрат‌های فلزی با نسبت مولی ۱:۱ توزین شده و به ترتیب ابتدا نیترات آهن و سپس نیترات بیسموت به ظرف حاوی ۲-متوکسی اتانول حلال که بر روی همزن مغناطیسی قرار دارد اضافه می‌شوند. فرآیند اضافه کردن نمک‌های فلزی به حلال در دمای اتاق انجام می‌شود و بین اضافه کردن نیترات آهن و نیترات بیسموت محلول به مدت ۱ ساعت روی همزن مغناطیسی همزده می‌شود. پس از آن به منظور حلالیت بهتر نیترات بیسموت مقدار مناسبی اسید استیک با نسبت مولی ۱:۱ نسبت به نیترات بیسموت به محلول اضافه می‌کنیم. بعد از اضافه کردن اسید استیک محلول بر روی همزن مغناطیسی برای ۲ ساعت باقی مانده تا تمام پودرها حل شده و یک محلول یکنواخت بدون هیچگونه ته نشینی و به رنگ قهوه‌ای تیره حاصل گردد. در نهایت با اضافه کردن مقدار مناسب از محلول آمونیاک ۲۵ درصد PH محلول به حدود ۱ رسانده می‌شود و در ادامه مقدار مولی مناسب از اسید سیتریک با نسبت مولی ۱:۱ نسبت به نیترات‌های فلزی به عنوان عامل پیوند دهنده به محلول اضافه می‌شود. برای نمایش رنگ محلول و شرایط، در شکل ۱ تصویری که از محلول سنتز شده در بشر گرفته شده است نمایش داده شده است که برای دیدن تصویر رنگی خوانندگان به نسخه منتشر شده در سایت ایران داک ارجاع داده می‌شوند.



شکل ۳-۱: تصویر تهیه شده از محلول فریت بیسموت سنتز شده در دمای اتاق.

مراحل بعد از سنتز محلول و بررسی اثر شرایط مختلف بر خواص و ویژگی‌های نانو پودرهای سنتز شده در هر یک از بخش‌های مربوطه به طور کامل ارائه خواهد شد. در ادامه این بخش به معرفی روش‌های مورد استفاده برای آنالیزهای مختلف انجام شده بر روی پودرهای سنتز شده و ارائه روابط مورد استفاده در هر آنالیز می‌پردازیم و در فصل بعد نتایج هر پژوهش ارائه خواهد شد. لیست مواد مورد استفاده برای سنتز محلول به همراه مشخصات هر ماده در جدول ۱ در زیر آمده است.

جدول ۳-۱: لیست و مشخصات مواد استفاده شده در این پژوهش.

درصد خلوص ماده	برند محصول	فرمول شیمیایی	نام شیمیایی
۹۹٪	merck	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	نیتрат آهن
۹۹/۵٪	Sigma Aldrich	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	نیترات بیسموت
-----	Merck	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	۲-متوکسی اتانول
-----	Merck	CH_3COOH	اسید استیک
۹۹٪	Merck	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	اسید سیتریک
۲۵٪	Merck	NH_3	محلول آمونیاک

۳-۳- مشخصه یابی ساختاری

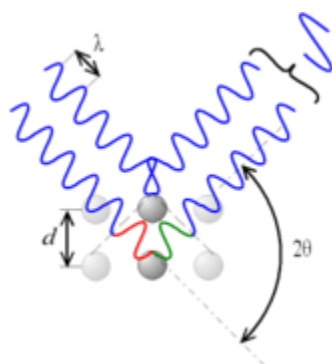
به منظور بررسی خواص نمونه‌های سنتز شده در مرحله اول برای تعیین ساختار بلوری و شکل نانوذرات تهیه شده از آنالیز ساختاری استفاده شد. آنالیز پراش پرتوی ایکس یا XRD روی نمونه‌های تهیه شده با دستگاه موجود در دانشگاه دامغان با استفاده از هدف مس با طول موج $1/5406$ آنگستروم تهیه شد. در ادامه برای تشخیص شکل نانو ذرات تهیه شده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM) از نانو ذرات عکس تهیه شد. در این بخش با معرفی وسایل مورد استفاده در آنالیزهای ساختاری، روابط مورد استفاده نیز ارائه شده‌اند.

۳-۳-۱- پراش پرتو ایکس

از آنالیز پراش پرتوی ایکس برای بررسی ساختار بلوری، ثابت‌های شبکه، اندازه بلورک و در صد خلوص نمونه‌های تولید شده استفاده شد. مبانی آنالیز پراش پرتوی ایکس استفاده از پرتوهای پرتوی ایکس پراکنده شده از صفحات بلوری مختلف در ماده و آشکارسازی این پرتوها توسط حسگرهای پرتوی ایکس می‌باشد. در واقع پرتوی ایکس از جمله تابش‌های الکترومغناطیسی با طول موجی در حدود ۱ آنگستروم می‌باشند و از آنجا که این طول موج تقریباً از مرتبه فاصله بین اتم‌ها در ساختار ماده می‌باشد، لایه‌های اتمی ماده می‌توانند نقش شکاف را برای این پرتوها در آزمایش پراش داشته باشند. در آنالیز پراش پرتوی ایکس هر صفحه بلوری از ماده نقش یک لایه پراکنده کننده را برای پرتوی ایکس ایفا می‌کند. در صورتی که پرتوهای پراکنده شده از لایه‌های مختلف بلور با هم برهمکنش سازنده داشته باشند رابطه براگ برای این برهمکنش صادق است (رابطه ۱).

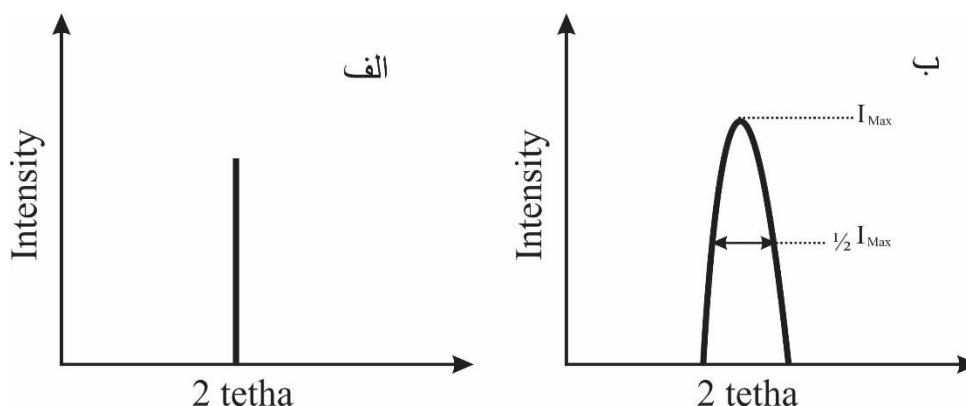
$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (۱-۳)$$

که در آن n مرتبه پراش، λ طول موج پرتوی ایکس، θ زاویه پرتوی ایکس فرودی و d فاصله بین صفحات بلوری در ماده می‌باشد. شکل زیر طرح واره‌ای از آزمایش پراش پرتوی ایکس را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۲: شماتیک طرح پراش پرتوی ایکس از یک ماده بلوری.

با توجه به اینکه هر ماده بلوری خاص دارای صفحات با مشخصات و فاصله‌های خاص خود با اندیس‌های میلر ویژه می‌باشد، برای هر ماده خاص فرآیند پراش در زاویه‌های ویژه‌ای اتفاق می‌افتد. با تغییر زاویه فرودی پرتوی ایکس و زاویه آشکارساز می‌توان آگویل پراش مربوط به هر ماده را بدست آورد که این طیف برای هر ماده به خصوص متفاوت می‌باشد. در حالت ایده‌آل برای هر ماده بلوری باید الگوی پراش به شکل یک قله شدید ناشی از برهمکنش‌های سازنده پرتوهای پراکنده شده باشد که در یک زمینه تاریک ناشی از برهمکنش‌های ویرانگر پرتوهای بازتابی از زوایای دیگر قرار گرفته است. اما در عمل به دلیل محدود بودن اندازه بلور در هر راستا قله‌های پراش برای هر دسته از صفحات با یک شدت بیشینه خاص و یک پهنای خاص که از محدود بودن تعداد صفحات در هر راستا ناشی می‌شود بوجود می‌آید. شکل زیر الف طرح پراش ایده آل پرتوی ایکس از صفحات بلوری با تعداد نامحدود و شکل ب طرح پراش واقعی از یک بلور را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۳: الف- طرح پراش پرتوی ایکس ایده آل و ب طرح پراش واقعی از یک بلور.

از آنجا که هر ماده بلوری دارای الگوی پراش پرتوی ایکس خاص خود است می‌توان با ثابت نگهداشتن طول موج پرتوی ایکس فرودی و تغییر زاویه فرود و آشکارساز (θ_{Bragg})، طیف پراش پرتوی

ایکس ماده را بدست آورد. با تهیه طرح پراش نمونه بلوری، مشخصات مختلف ساختاری از بلور نمونه را می توان استخراج نمود. مشخصاتی مثل فاصله صفحات بلوری مختلف، اندازه بلورک در راستاهای مختلف بلوری و ثابت های شبکه بلوری ماده از جمله اطلاعاتی هستند که با استفاده از طیف بلوری ماده می توان استخراج کرد.

با استفاده از طرح پراش بدست آمده برای هر نمونه می توان مشخصات بلوری آن نمونه را بدست آورد. برای تعیین ثابت های بلوری ماده با داشتن الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه ها از نرم افزار Xpert استفاده شد. با استفاده از طرح پراش بدست آمده از نمونه های مختلف، با استفاده از رابطه براگ فاصله صفحات بلوری نمونه ها بدست آمد که در هر بخش به طور کامل توضیح داده و بررسی می شود. سپس با تعیین کردن فاصله صفحات بلوری از بخش قبل و استفاده از رابطه بین فاصله صفحات و اندیس های میلر هر صفحه توانستیم اندازه بلورک را برای راستاهای مختلف بلور بدست آوریم. برای محاسبه ثابت های شبکه بلوری برای هر ماده با تعیین کردن ساختار بلوری مربوط به ماده که این بخش با استفاده از نرم افزار و جستجوی ساختار بلوری ماده انجام می شود، با استفاده از رابطه مخصوصی که برای هر ساختار بلوری بین ثابت های شبکه و اندیس های میلر با فاصله صفحات بلوری در آن راستا وجود دارد می توان ثابت های شبکه ماده بلوری را تعیین کرد. با توجه به نوع ساختار بلوری ماده تهیه شده (که ششگوشه می باشد) برای تعیین ثابت های شبکه نمونه ها از رابطه زیر استفاده شد.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-3)$$

که در این رابطه، h ، k و l ، اندیس های میلر مربوط به قله پراش، d فاصله صفحات بلوری در راستای hkl و a و c ثابت های بلوری مشخصه ماده می باشند. برای محاسبه اندازه بلورک در راستاهای مختلف از رابطه شرر استفاده شد که به شکل زیر می باشد:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3-3)$$

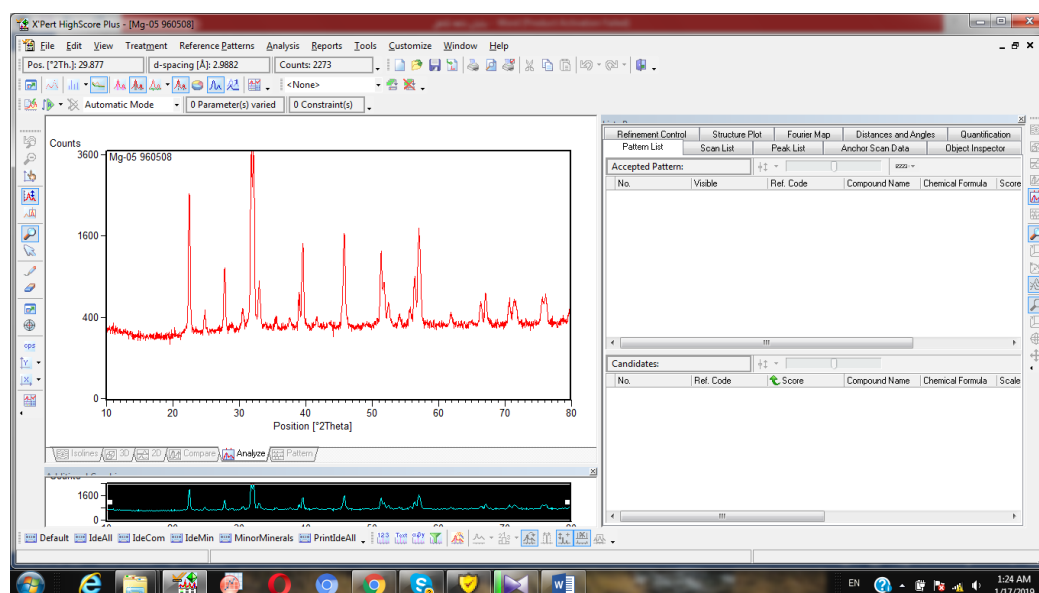
که در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس، D اندازه بلورک در راستای hkl ، β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه برحسب رادیان، θ زاویه پراش مربوط به قله hkl و K یک ثابت است که برابر 0.9 در نظر گرفته می‌شود، است.

۳-۳-۲- نرم افزار X'pert

برای بررسی و آنالیز الگوهای XRD تهیه شده از نمونه‌ها و برای تعیین ساختار بلوری نمونه‌ها از نرم افزار X'pert استفاده شد که در این بخش به طور خلاصه راجع به این نرم افزار و روش کار با آن توضیحاتی ارائه می‌شود.

۳-۳-۱- نمای کلی نرم افزار:

نرم افزار مورد استفاده برای آنالیزهای XRD نرم افزار X'pert high score plus بود که نمای کلی آن در شکل زیر نمایش داده شده است.



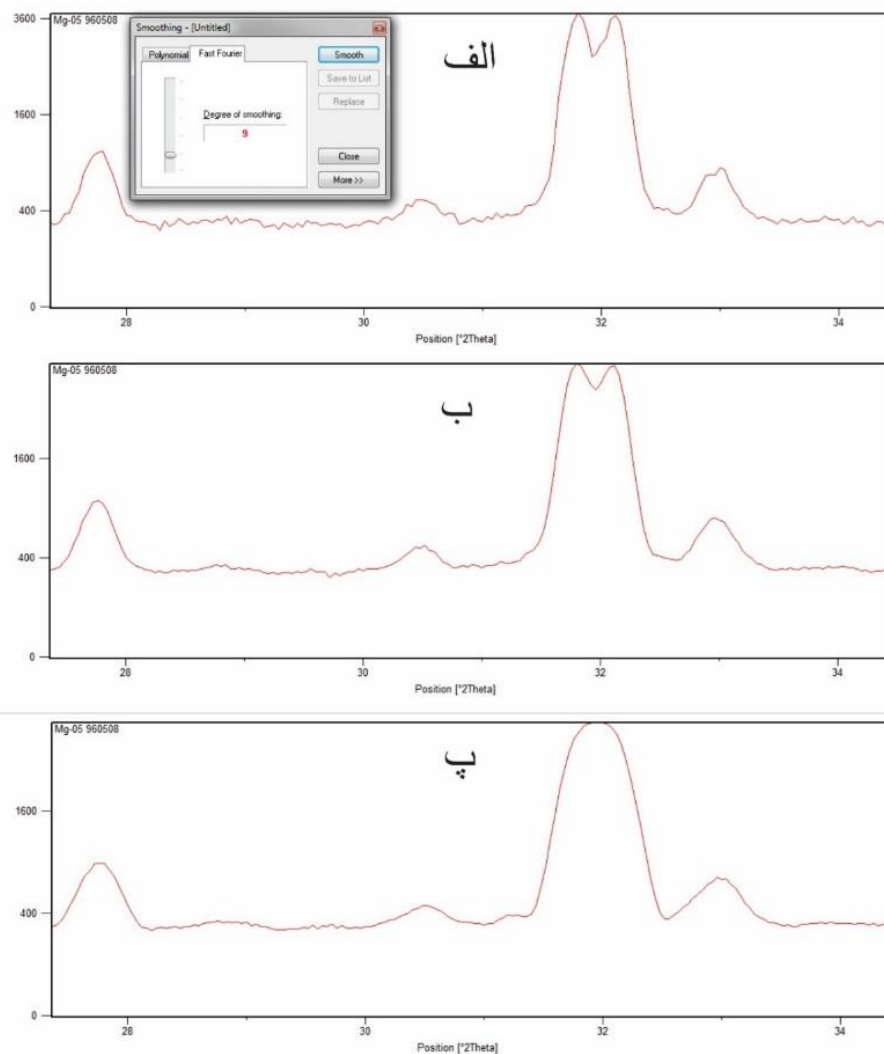
شکل ۳-۴: نمای اولیه نرم افزار X'pert high score plus.

۳-۲-۲- هموار کردن الگوی پراش پرتوی ایکس:

برای تعیین ویژگی‌های بلوری بهتر است که الگوی پراش پرتو ایکس نمونه را کمی مرتب کنیم. برای اینکار از گزینه‌های موجود در زبانه Treatment استفاده می‌کنیم. اولین گزینه‌ای که استفاده می‌کنیم گزینه Smooth است که با استفاده از این گزینه می‌توانیم نویزهای الگو را کاهش دهیم اما در استفاده از این گزینه باید توجه داشته باشیم که بیش از حد Smooth نکنیم چرا که این امر موجب می‌شود قله‌های دوقلو نزدیک به هم در هم ادغام شده و تشکیل یک تک قله را بدهند. با کلیک کردن بر روی گزینه Smooth در زبانه Treatment یک پنجره باز می‌شود که از آن می‌توانیم برای انتخاب روش و مقدار Smoothing استفاده کنیم. شکل زیر شرایط و جزئیات موجود در گزینه Smooth را نشان می‌دهد. در شکل الف نمایی از یک الگوی پراش پرتوی ایکس به همراه پنجره مربوط به گزینه Smooth دیده می‌شود. شکل ب نمایی از همان الگوی پراش زمانی که هموارشدگی الگو زیاد نباشد را نمایش می‌دهد و شکل پ همان نمودار پراش را با صاف شدگی زیاد نشان می‌دهد. در این شکل‌ها دیده می‌شود که در شکلی که بیش از حد صاف شده باشد قله‌های دوقلو در محدوده زاویه ۳۲ درجه به یک تک قله تبدیل شده‌اند اما در شکل ب اینچنین نیست و قله‌ها هنوز از یکدیگر جدا هستند.

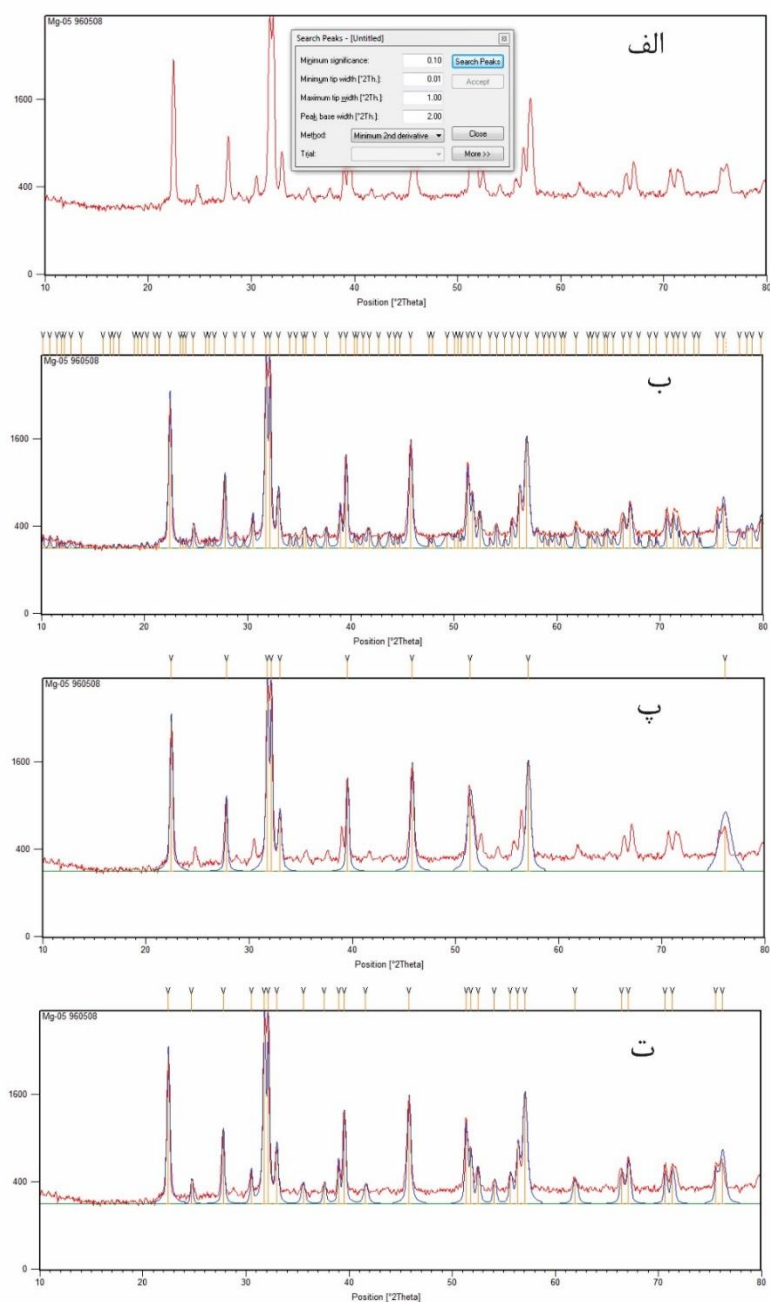
۳-۲-۳- جستجوی قله‌ها:

در ادامه کار با نرم افزار X'pert high score plus پس از اندکی هموار کردن نمودار از زبانه Treatment در نوار فرمان بالای نرم افزار گزینه Search Peak را انتخاب می‌کنیم. با استفاده از این گزینه و تنظیم بهینه پارامترهای جستجوی قله نرم افزار قله‌های موجود در نمودار را شناسایی کرده و آن‌ها را مشخص می‌کند. نمایی کلی از پنجره Search Peak در شکل زیر الف آمده است. با تنظیم شدت بیشینه می‌توانیم کوچکترین قله‌هایی که در نمودار وجود دارد را از نا همواری‌های سطح جدا کنیم که در ادامه برای تشخیص فاز بلوری ماده به کار می‌آید.



شکل ۳-۵: طریقه هموار کردن الگوی پراش پرتو ایکس.

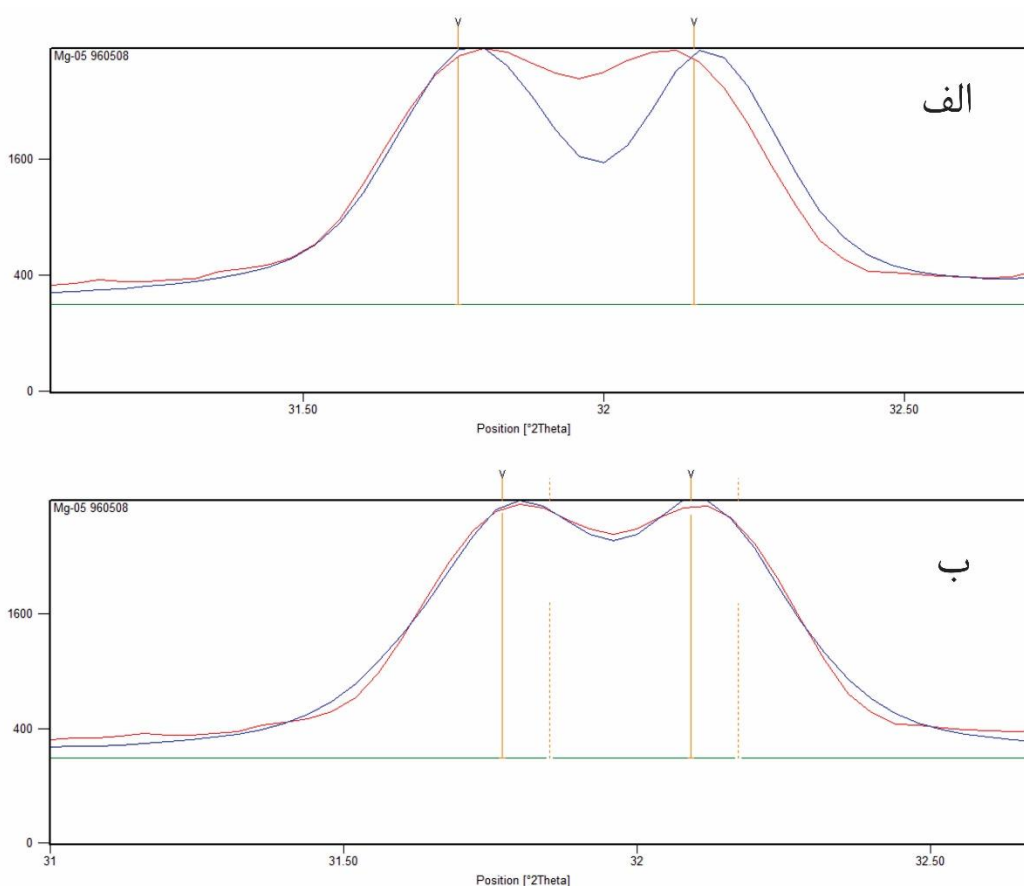
اگر شدت بیشینه را کوچک انتخاب کنیم نرم افزار تا کمترین نا همواری های نمودار را به عنوان قله های پراش شناسایی می کند و از طرف دیگر اگر شدت بیشینه را بزرگ اختیار کنیم امکان دارد نرم افزار برخی قله های موجود در نمودار را نادیده بگیرد که هر دوی این عوامل می تواند موجب ایجاد اشکال در بخش تعیین فاز بلوری ماده بگردد. در شکل زیر ب تصویر تهیه شده از صفحه نرم افزار با تنظیم مقدار بسیار کم برای شدت بیشینه در تعیین و شناسایی قله ها و شکل پ صفحه نرم افزار را با در نظر گرفتن مقدار شدت بیشینه زیاد نمایش می دهد.



شکل ۳-۶: جستجوی قله در نرم افزار X'pert high score.

پس از جستجو و تعیین قله‌های موجود در الگوی پراش پرتو ایکس، نرم افزار به صورت خودکار یک پروفایل محاسبه شده با توجه به قله‌های انتخاب شده هماهنگ می‌کند اما در حالت کلی این پروفایل اندکی با نمودار اصلی تفاوت دارد. شکل زیر الف نمای نزدیکی از محدوده قله‌های دوقلو در نزدیکی ۳۲

درجه را نمایش می‌دهد که با تنظیمات مربوط به جستجوی قله‌ها در قسمت قبل بدست آمده بود. برای بهبود بخشیدن به همسانی بین پروفایل محاسبه شده و داده‌های اصلی از زبانه Treatment گزینه Fit profile را انتخاب می‌کنیم که این گزینه باعث می‌شود پروفایل محاسباتی با داده‌های اصلی تطبیق بهتری پیدا کند. شکل ب در زیر همان محدوده نزدیک ۳۲ درجه شکل الف را نشان می‌دهد که با گزینه Fit Profile بهبود یافته است.

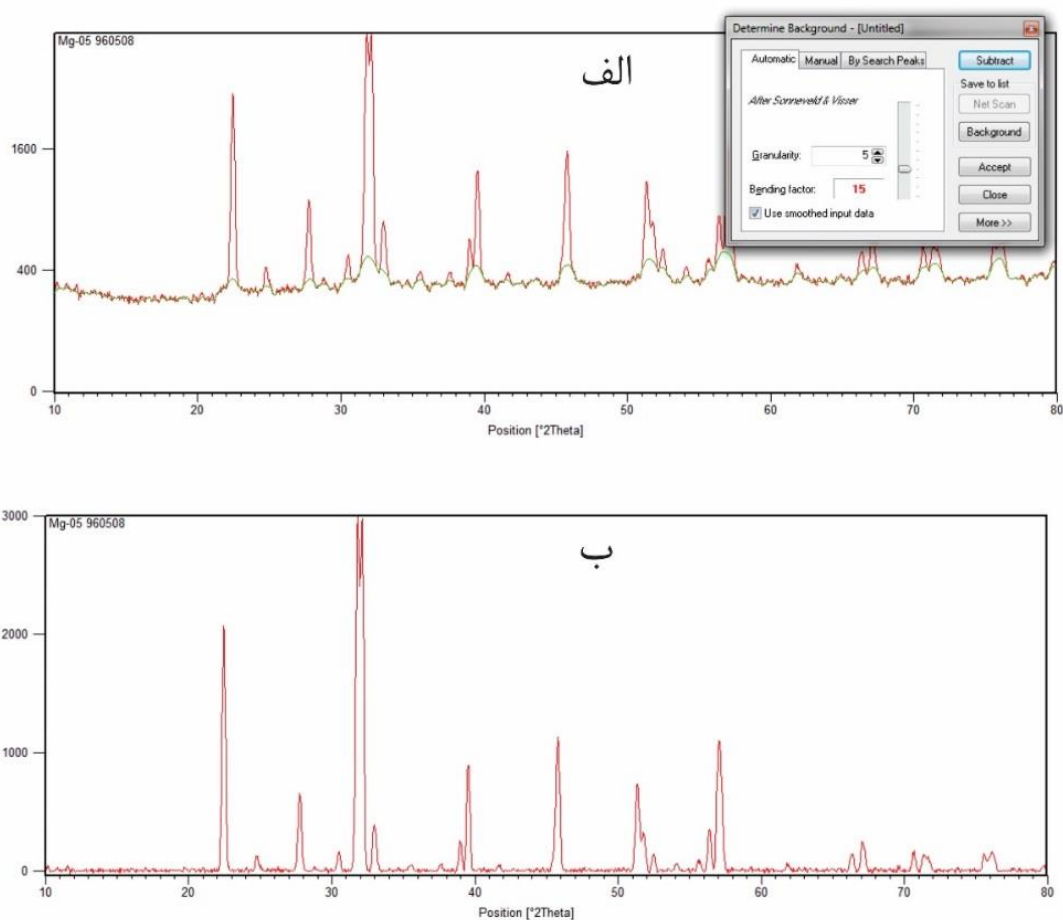


شکل ۳-۷: تطبیق نمودار محاسبه شده بر حسب قله‌ها با داده‌های الگوی اصلی پراش.

۳-۳-۲-۴- حذف پس زمینه:

بعد از انجام فرآیند هموار کردن سطح نیز می‌توان برای بهبود ظاهر الگوی پراش نمونه با استفاده از گزینه Determine Background از زبانه Treatment سطح کیفی طیف را بهبود بخشید. هنگامی که

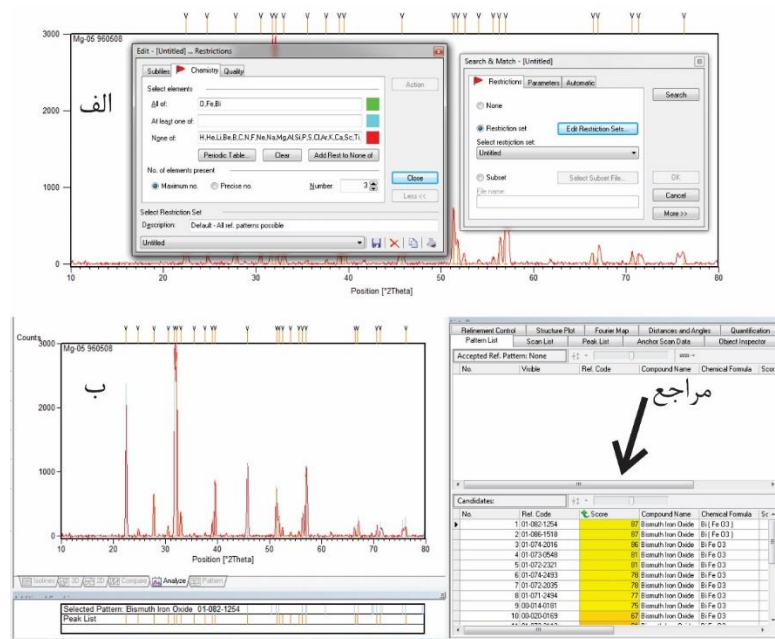
گزینه اشاره شده انتخاب شود پنجره کوچکی در تصویر نمایش داده می‌شود که با تغییر پارامترهای موجود در آن می‌توان جای پس زمینه را تعیین کرد. با باز شدن این پنجره یک خط سبز رنگ در پس زمینه طیف نشان داده می‌شود که جایگاه خط پس زمینه انتخابی را نمایان می‌کند. با تغییر پارامترهای حاضر در پنجره می‌توانیم این خط را به بهترین نحو تنظیم کنیم به طوری که هم قله‌ها از بین نروند و هم اعوجاج‌ها تا حد ممکن کم شوند. شکل الف در زیر نشان دهنده پنجره مربوط به گزینه Determine Background بر روی الگوی پراش اصلی است و شکل ب همان الگوی پراش را پس از تنظیم پس زمینه نشان می‌دهد.



شکل ۳-۸: حذف پس زمینه در نرم افزار X'Pert.

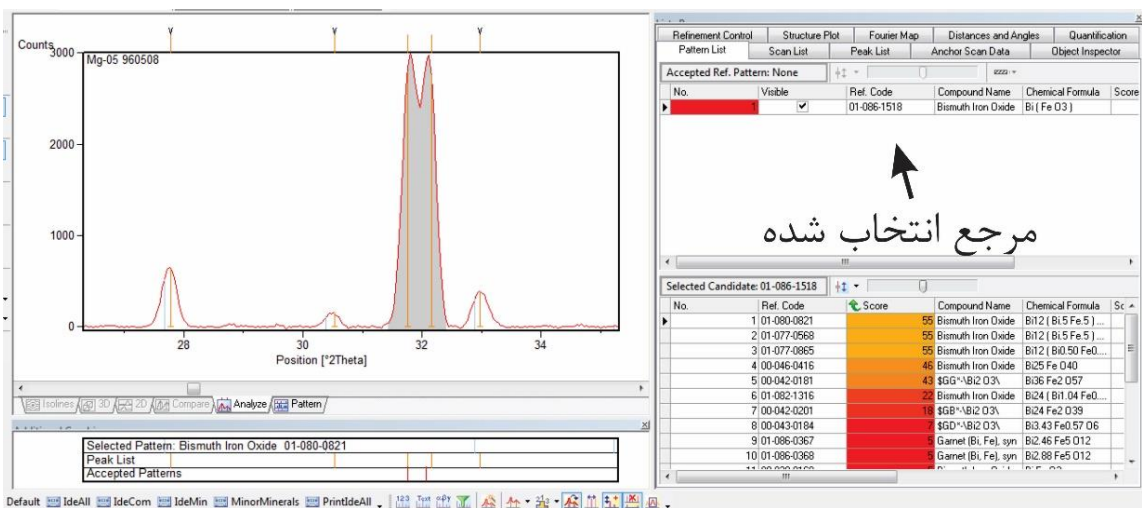
۳-۲-۵- تشخیص فاز بلوری و مقایسه با نمونه‌های استاندارد:

در نرم افزار X'Pert این امکان وجود دارد که پس از تعیین قله‌های موجود در الگوی پراش پرتو ایکس، با استفاده از گزینه‌ی Search match در زبانه Treatment به روش‌های مختلف به مقایسه قله‌های تشخیص داده شده با قله‌های نمونه‌های استاندارد در این نرم افزار بپردازیم. روشی که ما برای اینکار انتخاب کردیم روش تعیین عناصر است که پس از باز شدن پنجره Search match با انتخاب گزینه Restrictions می‌توان تنظیمات مربوط به آن را انجام داد. شکل زیر الف پنجره‌ای که با انتخاب این گزینه باز می‌شود را نشان می‌دهد که در آن چند جایگاه مختلف وجود دارد. در این پنجره با انتخاب عناصری که می‌توانند در ترکیب وجود داشته باشند و حذف بقیه عناصر می‌توانیم شکل تمام الگوهای تمام مراجع استاندارد که از عناصر مورد نظر ما تشکیل شده‌اند را مشاهده کنیم. شکل ب نمایی از صفحه نرم افزار بعد از انتخاب عناصر و پیدا کردن مراجع با توجه به عنصرهای موجود در نمونه ما یعنی بیسموت، آهن و اکسیژن را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۹: جستجوی مراجع بر حسب عناصر موجود در نمونه.

پس از تعیین نوع عناصر با انتخاب هر یک از مراجع که تطابق بیشتری با قله‌های الگوی نمونه دارند، قله‌های مربوطه در طیف اصلی به صورت تیره نشان داده می‌شود و بقیه قله‌ها خالی می‌مانند تا بتوانیم همین فرآیند مقایسه را برای قله‌های دیگر نیز تکرار کنیم. شکل زیر نمایی از صفحه نرم افزار را بعد از انتخاب یک مرجع نمایش می‌دهد. همین فرآیند برای تعیین تمام قله‌های موجود در نمونه می‌تواند تکرار شود و همه قله‌های خالص و حتی قله‌های ناخالصی و فازهای ثانویه می‌توانند به همین روش تعیین و شناسایی شوند.



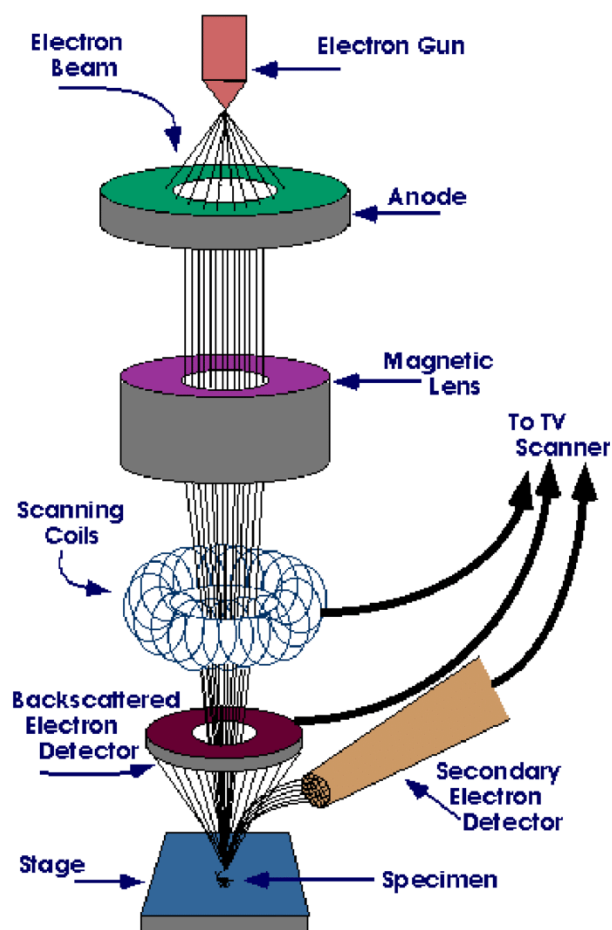
شکل ۳-۱: انتخاب یک مرجع برای مقایسه در نرم افزار X'Pert.

به این روش می‌توان تمام قله‌های موجود در الگوی پراش را تعیین و شناسایی کرد، چه قله‌های فاز خالص ماده و چه قله‌های مربوط به ناخالصی‌ها و فازهای ثانویه.

۳-۳-۳- تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM):

روش تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی یکی از بهترین روش‌های تصویربرداری از سطح و اندازه نمونه‌ها است. از این روش تصویربرداری برای مشاهده سطح لایه‌های نازک، سطح مقطع لایه و تشخیص اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات در نمونه‌های پودری استفاده می‌شود. در این روش تصویر

برداری، سطح ذرات یا اختلاف ارتفاع سطح در نمونه‌های لایه نازک بوسیله تغییر در شدت جریان الکتریکی که از سطح نمونه‌ها به آشکار ساز می‌رسد تشخیص داده می‌شود. با روبش سطح نمونه به وسیله پرتویی از الکترون‌ها تصویر سطح نمونه تهیه می‌شود. در حقیقت از برهمکنش الکترون‌ها با اتم‌های تشکیل دهنده نمونه اطلاعاتی از شکل ریخت شناسی نمونه و ترکیب نمونه‌ها بدست می‌آید. پرتوی الکترون‌ها در این میکروسکوپ بوسیله یک تفنگ الکترونی ایجاد می‌شود که وظیفه آن تولید یک جریان قوی و پایدار از الکترون‌ها می‌باشد. دو راه اصلی تولید الکترون عبارتند از روش حرارتی، که در آن از یک فیلمان داغ برای تولید الکترون استفاده می‌شود، و روش گسیل میدانی که در آن جریان الکترونی بوسیله اعمال میدان الکتریکی ایجاد می‌شود. در روش تولید الکترون بوسیله فیلمان داغ، یک رشته سیم که معمولاً از جنس تنگستن (W) یا لانتانوم هگزaborاید (LaB_6) است به وسیله جریان الکتریکی داغ می‌شود تا جایی که انرژی گرمایی بر تابع کار الکترون‌ها فائق آید که در این حالت الکترون‌ها می‌توانند از ماده فرار کنند. البته این روش تولید الکترون معایبی دارد که از آن جمله می‌توان به توزیع انرژی جنبشی الکترون‌های تولید شده و نیز تبخیر ماده فیلمان اشاره کرد که موجب کاهش بازده تولید جریان الکترونی با گذر زمان می‌شود. یکی از روش‌های فایق آمدن بر این مشکلات تولید جریان الکترون با استفاده از میدان الکتریکی می‌باشد. در این روش تولید جریان الکترونی فیلمان داغ نمی‌شود و این منبع تولید الکترون به کاتد ساطع کننده سرد نیز شهرت دارد. در این روش تولید الکترون یک سیم تنگستن که به شکل سوزنی نوک تیز تهیه شده است در یک میدان الکتریکی قوی قرار داده می‌شود و به این دلیل که میدان الکتریکی در مقاطع کوچک متمرکز می‌شود که این امر موجب می‌شود تابع کار در نوک سوزن کاهش یافته و الکترون‌ها بتوانند فیلمان را ترک کنند. شکل ۳-۱۱ نمایی از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱۱ طرح شماتیک میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان.

۳-۴- مشخصه یابی اپتیکی

برای مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌ها، نظیر گاف نواری نانوذرات سنتز شده از روش طیف سنجی اپتیکی با استفاده از دستگاه UV-visible استفاده کردیم. روش کار برای بررسی خواص نوری نمونه‌ها به این صورت بود که با استفاده از قرص تهیه شده از پودر بازپخت شده نمونه‌ها، طیف بازتاب نمونه‌ها تهیه شد. از آنجا که ماده اولیه برای مطالعه خواص نوری، پودر نانوذرات سنتز شده بود، با روش‌های معمول مانند شناور سازی ذرات در یک مایع و ثبت طیف عبوری بدست آمده از دستگاه UV-visible نمی‌توان

طیف دقیقی برای نمونه پودری بدست آورد و دلیل این امر نیز ته نشین شدن ذرات پودر در مایع محلول در حین ثبت الگوی عبور از نمونه است. به این دلیل از طیف بازتاب استفاده شد و الگوهای بازتاب از قرص نمونه‌های فریت بیسموت بدون آلایش و آلاییده در مراحل مختلف تحقیق برای مطالعه خواص نوری نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. با رابطه زیر الگوی بازتاب بدست آمده از نمونه‌ها برای محاسبه تابع کوبلکا-مانک برای هر نمونه مورد استفاده قرار گرفت؛

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (4-3)$$

برای یک نیم رسانای با گاف نواری مستقیم مثل BFO با رسم نمودار $(F(R) \text{ } hv)^2$ برحسب hv که با رابطه زیر به گاف نواری مربوط می‌شود و برون یابی بخش خطی نمودار می‌توان گاف نواری نمونه را بدست آورد:

$$(F(R)hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (5-3)$$

در این رابطه E_g گاف نواری، A یک مقدار ثابت و hv انرژی فوتون فرودی است. از آنجا که فریت بیسموت یک نیمه رسانا با گاف نواری مستقیم می‌باشد، با برون یابی بخش خطی نمودار $(F(R)hv)^2 - hv$ تا نقطه صفر محور انرژی می‌توان گاف نواری نمونه را بدست آورد [۴۱].

۳-۵- مطالعه خواص دی‌الکتریکی

برای بررسی خواص دی‌الکتریکی نمونه‌ها از روش امپدانس سنجی که با دستگاه LCR متر انجام شد استفاده گردید. برای این منظور، دستگاه امپدانس سنج یک میدان الکتریکی متناوب با ۱ ولت اختلاف پتانسیل و فرکانس‌های مختلف به خازن تهیه شده از نمونه‌ها اعمال کرده و ظرفیت خازن را در هر فرکانس به ثبت رساند. برای تهیه خازن از قرص نمونه‌ها، بر روی هر دو سمت قرص تهیه شده از پودر نمونه‌ها یک لایه طلا لایه نشانی و با استفاده از چسب نقره یک اتصال الکتریکی به آن برقرار شد. به این

روش یک خازن مسطح دایروی با قطر ۱۱ میلیمتر و ضخامت ۱ میلیمتر از نمونه‌ها تهیه شد. ظرفیت یک خازن مسطح با رابطه زیر به ثابت دی‌الکتریک ماده بین صفحات خازن ارتباط دارد؛

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (۶-۳)$$

که در این رابطه C ظرفیت خازن در هر فرکانس، A مساحت سطح خازن دایروی، d ضخامت خازن و ϵ ثابت دی‌الکتریک ماده خازن می‌باشد. معمولاً در مقالات مختلف ثابت دی‌الکتریک نسبی (ϵ_r) مواد گزارش می‌شود که رابطه زیر بین آن و ثابت دی‌الکتریک ماده (ϵ) وجود دارد؛

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (۷-۳)$$

که در این رابطه ϵ_0 گذردهی الکتریکی خلاء ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$) می‌باشد.

فصل چهارم

نتایج و بحث

۴-۱- مقدمه

در این فصل نتایج سنتز و مشخصه‌یابی نانوذرات فریت بیسموت (BiFeO_3) خالص و آلاییده تهیه شده به روش سل-ژل ارائه شده است. ابتدا تاثیر دمای خشک سازی و سپس تاثیر دمای بازپخت بر خواص ساختاری، خواص اپتیکی، خواص دی‌الکتریکی و خواص مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت خالص بررسی شده است. در ادامه با تعیین شرایط سنتز بهینه تاثیر آلایش عناصر نیکل و منیزیم در جایگاه آهن بر خواص ساختاری، اپتیکی، دی‌الکتریکی و مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت مورد بررسی قرار گرفته است.

۴-۲- مطالعه اثر دمای خشک سازی

بنابه گزارشات منتشر شده شرایط سنتز نانوذرات فریت بیسموت مثل شرایط محیطی از جمله دما تاثیر زیادی بر خواص نانوذرات تهیه شده دارد. در این بخش به بررسی و ارائه نتایج بدست آمده از تاثیر تغییر دمای خشک سازی محلول بر خواص نانو ذرات فریت بیسموت خالص پرداخته شده است.

۴-۲-۱- تهیه محلول

برای تهیه محلول اولیه از نیتрат‌های فلزی بیسموت ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) و آهن ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) به عنوان منبع کاتیون‌های فلزی و از ۲-متوکسی اتانول به عنوان حلال استفاده شد. مقادیر مولی مناسب از نیترات‌های فلزی با نسبت ۱:۱ توزین شده و به ترتیب ابتدا نیترات آهن و سپس نیترات بیسموت در دمای اتاق در ظرف بشر حاوی حلال حل گردید. پس از اضافه کردن نیترات آهن به صورت آهسته آهسته به ۲-متوکسی اتانول که بوسیله همزن مغناطیسی در حال هم زدن است، به مدت ۱ ساعت صبر گردید تا تمام پودر نمک آهن در حلال به طور کامل حل شود و هیچگونه رسوبی در ته ظرف باقی نماند. سپس پودر نیترات بیسموت به همان روش با آرامی به محلول حاوی نیترات آهن اضافه شد. به

منظور افزایش حلالیت پذیری پودر نیترات بیسموت مقدار مناسبی اسید استیک با نسبت مولی ۱:۱ نسبت به نیترات بیسموت به محلول اضافه شد و محلول در دمای اتاق روی همزن مغناطیسی باقی ماند تا تمام پودر حل شد و هیچ رسوبی در ته ظرف باقی نماند. تا این مرحله pH محلول به وسیله pH سنج اندازه گیری شد که مقدار آن به کمتر از ۰/۱ بود. در ادامه به منظور افزایش pH محلول به صورت قطره قطره و تحت همزدن شدید مقدار بسیار کمی محلول آمونیاک ۲۵٪ به محلول اصلی اضافه شد. این افزایش pH باید به صورت آهسته انجام شود تا از تشکیل رسوبات در ته ظرف جلوگیری بشود. با افزودن آمونیاک، pH محلول تا حدود ۱ افزایش یافت. در نهایت پودر اسید سیتریک خشک به عنوان عامل کمپلکس کننده با نسبت مولی ۱:۱ نسبت به مجموع نیترات‌های فلزی به محلول اضافه شد. در این مرحله رنگ محلول به رنگ قهوه‌ای تیره درآمد و برای پیر سازی به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق روی همزن مغناطیسی قرار گرفت.

۴-۲-۲- خشک سازی محلول

به منظور بررسی اثر دمای خشک سازی بر خواص نانو ذرات فریت بیسموت خالص، محلول تهیه شده در مرحله قبل در حمام روغن پارافین خشک گردید. استفاده از خشک سازی در حمام روغن به این دلیل است که کنترل و یکنواختی دما در تمام سطح ظرف حاوی محلول به وسیله حمام روغن بیشتر از روش‌های بدون استفاده از حمام روغن می‌باشد. برای خشک سازی محلول به وسیله حمام روغن یک بشر با حجم ۲۵۰ میلی لیتر به عنوان حمام انتخاب شد تا بتواند بیشترین حجم از ظرف حاوی محلول را در خود جای دهد. روش خشک سازی به این صورت انجام گرفت که ظرف حمام روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و ظرف حاوی محلول اصلی به وسیله گیره در داخل ظرف حمام معلق نگه داشته شد تا حرارت در همه جهت‌ها به صورت یکنواخت به نمونه برسد. با تنظیم دمای حمام در 80°C نمونه پودری اولیه تهیه شد. برای بررسی تاثیر دمای خشک سازی، ۳ نمونه دیگر در شرایط مشابه و در دماهای 100°C ، 120°C

و 150°C در حمام روغن خشک سازی شدند. در نهایت پودر حاصله از مرحله خشک سازی از ظرف حاوی محلول اصلی جدا و بوسیله هاون چینی به خوبی آسیاب گردید تا کاملاً یکنواخت گردد.

۴-۲-۳- تهیه نمونه‌ها و آماده سازی جهت بررسی خواص

پودر تهیه شده در مرحله قبل در یک بوته چینی ریخته و برای مدت ۴ ساعت در دمای 500°C در کوره قرار داده شد. روند افزایش دما از دمای اتاق تا دمای 500°C برای بازپخت نمونه‌ها با آهنگ ۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه انتخاب و سپس نمونه‌ها به صورت طبیعی تا دمای اتاق سرد گردیدند. پس از خروج نمونه‌ها از کوره، مجدداً بوسیله هاون چینی برای مدت ۳۰ دقیقه آسیاب شدند.

برای بررسی ساختار بلوری نمونه‌ها از پودرهای بازپخت شده پراش پرتوی ایکس (XRD) تهیه شد که بوسیله آن فاز بلوری، اندازه متوسط بلورک‌ها، در صد خلوص، نوع و فازهای ناخالصی نمونه‌ها تعیین شد. به منظور مطالعه ریخت شناسی نمونه‌ها و مطالعه تاثیر دمای بازپخت بر اندازه متوسط دانه‌ها، شکل و توزیع اندازه دانه، از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان استفاده شد. بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی انجام و حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌ها در بازه میدان مغناطیسی اعمالی 15 KOe تا $15\text{ KOe}+$ انجام و در دمای اتاق ثبت گردید. برای بررسی خواص دی‌الکتریکی و اپتیکی نمونه‌ها، از پودر نانوذرات فریت بیسموت خالص خشک شده در دماهای مختلف یک قرص دایروی با قطر ۱۱ میلیمتر و ضخامت ۱ میلیمتر تهیه شد. فرآیند تهیه قرص از نمونه‌ها به شرح ذیل می‌باشد.

برای تهیه قرص از هر یک از پودرهای نمونه‌ها، به مقدار تقریبی ۱/۵ گرم از پودر خشک شده در هر یک از دماهای خشک سازی، بوسیله ۲ قطره از چسب پلی وینیل الکل (PVA) اندکی مرطوب شده در یک قالب استوانه‌ای به قطر ۱۱ میلیمتر ریخته و بوسیله پرس هیدرولیک موجود در آزمایشگاه برای مدت

۲۰ ثانیه تحت فشار ۱۰ تن بر سانتیمتر مربع قرار گرفت. پس از خروج قرص‌ها از قالب، قرص‌های تهیه شده برای مدت ۲ ساعت با همان شرایط بازپخت در دمای 500°C گرما دیدند تا PVA موجود در قرص‌ها حذف شود. برای بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها، طیف‌های بازتاب آن‌ها بوسیله دستگاه UV-visible در بازه طول موجی ۴۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر ثبت گردید. برای اندازه‌گیری خواص دی‌الکتریکی نمونه‌ها، بر روی هر دو سمت قرص‌های تهیه شده با دستگاه کندوپاش لایه نشانی طلا انجام گرفت تا از این قرص‌ها یک خازن دایروی تهیه شود و با چسب نقره بر روی هر دو سمت این خازن‌ها یک رشته سیم به عنوان اتصال الکتریکی چسبانده شد. سپس ظرفیت و اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها در بازه فرکانسی ۲۰ تا ۱۰۰۰۰ هرتز ثبت گردید و با استفاده از رابطه شماره (---) ثابت دی‌الکتریک نمونه محاسبه شد.

۴-۲-۴- بررسی خواص ساختاری و ریخت شناسی نانوذرات فریت بیسموت تهیه شده در

دماهای خشک سازی مختلف

برای بررسی اثر دمای خشک سازی بر خواص ساختاری و بلوری نانو ذرات فریت بیسموت خالص، از پودرهای تهیه شده از نانو ذرات در بازه ۱۰ تا 80°C درجه الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) تهیه شده که در شکل ۴-۱ نمایش داده شده است. نتایج بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان داد که فاز غالب در تمام نمونه‌ها فاز لوزی رخ با گروه فضایی R3c (PDF No. 01-086-1518) است اما در الگوی پراش تمام نمونه‌ها تعدادی قله‌های پراش مربوط به تشکیل فازهای ثانویه نیز دیده می‌شوند که در شکل نوع فاز ثانویه مشخص شده است. برای محاسبه در صد خلوص فاز فریت بیسموت در نمونه‌های مختلف، از محاسبه نسبت سطح زیر منحنی مربوط به قله‌های پراش فاز فریت بیسموت نسبت به سطح زیر منحنی کل نمودار استفاده شد که این بررسی نشان می‌دهد نمونه خشک شده در دمای 120°C با دارا بودن ۳/۳ درصد فاز ثانویه، بیشترین محتوای فریت بیسموت خالص را نسبت به سه نمونه دیگر دارد. درصد فاز ثانویه برای نمونه‌های خشک شده در دماهای 80°C ، 100°C و 150°C نیز به ترتیب برابر ۶، ۱۳/۲ و ۱۶

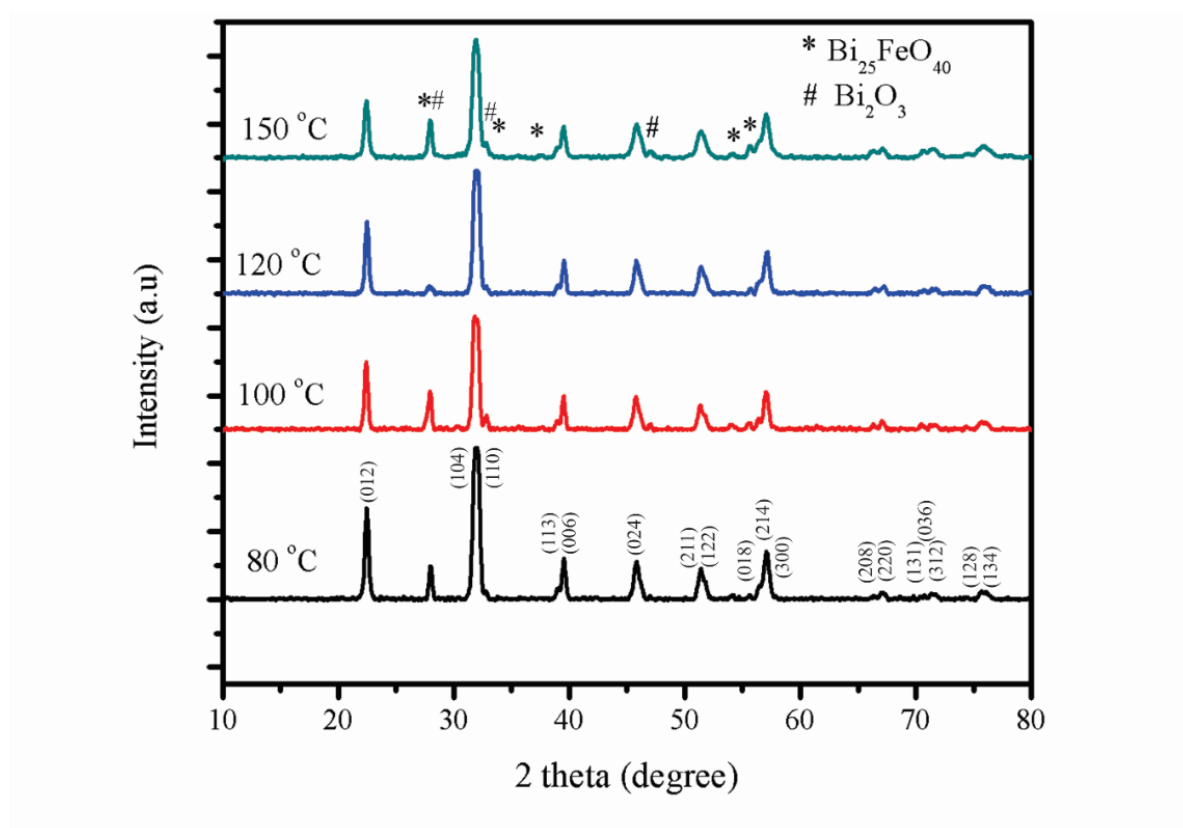
درصد بدست آمد. یکی از مهمترین عوامل در سنتز ساختارهای چند فروئی فریت بیسموت، تهیه فازخالص این نمونه می باشد که تحقیقات گسترده ای در این زمینه انجام شده است. گزارشات مختلف از وجود فازهای ناخالصی در انواع مختلف نانوذرات سنتز شده خبر می دهد که دلایل مختلفی برای وجود فازهای ناخالصی ارائه شده است. بر طبق گزارشات از دلایل عمده در تشکیل فازهای ناخالصی طبیعت فرار بیسموت در دماهای بالا و محیط اسیدی قوی در محلول بیان شده است [۲۴، ۳۱، ۴۲، ۴۳]. محیط اسیدی محلول مستعد توزیع غیر یکنواخت کاتیون های فلزی در برخی بخش های زیروژل و در نتیجه تشکیل فازهای با نسبت کاتیونی ناهنجار در پودر خشک شده می باشد که این نسبت های ناهنجار تشکیل دهنده همان فازهای ثانویه و ناخواسته در پودر خشک شده هستند. فرآیند بسپارش بین مولکولی^۱ که در محیط اسیدی محلول اتفاق می افتد منجر به تشکیل کاتیون های چند هسته ای مثل $[Bi_6O_4(OH)_4]^{+6}$ شده که در نهایت پس از قرآیند بازپخت این خوشه ها منجر به تشکیل فازهای ثانویه مثل $\alpha-Bi_2O_3$ یا حتی فازهای سه تایی با فراوانی بیسموت مثل $Bi_{25}FeO_{40}$ می شوند. هنگامی که در بخشی از محلول با فراوانی بیسموت مواجه باشیم به ناچار در بخشی دیگر از محلول با کمبود بیسموت رو به رو خواهیم بود که این بخش ها می توانند مستعد ایجاد فازهای ثانویه با فراوانی آهن مثل Fe_2O_3 یا $Bi_2Fe_4O_9$ باشند. برای محاسبه اندازه بلورک نمونه های خشک شده در دماهای مختلف از رابطه شرر استفاده شد (رابطه ۳-۳).

برای محاسبه میانگین اندازه بلورک ها از سه قله با شدت بیشینه (۰۱۲)، (۰۴) و (۱۱۰) استفاده شد که این مقادیر برای نمونه های خشک شده در دماهای ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ °C به ترتیب برابر ۲۴، ۲۸/۲۷، ۲۴/۶۷ و ۲۴/۱۰ نانومتر بدست آمدند. این نتایج نشان می دهد که تغییرات اندازه متوسط بلورک رابطه معنا داری با تغییر دمای خشک سازی محلول ندارد. ثابت های شبکه بلوری برای نمونه های مختلف

^۱ intramolecular polycondensation

محاسبه شدند که به همراه دیگر مشخصات بلوری در جدول ۴-۱ گزارش شده است. بین ثابت‌های شبکه و فاصله صفحات بلوری با اندیس‌های میلر (hkl) مربوط به هر صفحه رابطه (۳-۲) برای ساختار لوزی رخ وجود دارد.

همانند مورد اندازه متوسط بلورک، تغییرات ثابت‌های شبکه نیز یک روند مشخص با افزایش دمای خشک سازی از خود نشان نمی‌دهند اما این مقادیر محاسبه شده برای ثابت‌های شبکه توافق خوبی با مقدار کارت استاندارد ($a=5.577 \text{ \AA}$ و $c=13.861 \text{ \AA}$) دارد. این نتایج این احتمال را تقویت می‌کند که هم در مورد اندازه متوسط بلورک و هم در مورد اندازه ثابت‌های شبکه احتمالا شرایط خارجی مثل وجود فازهای ثانویه تاثیر بیشتری دارند.

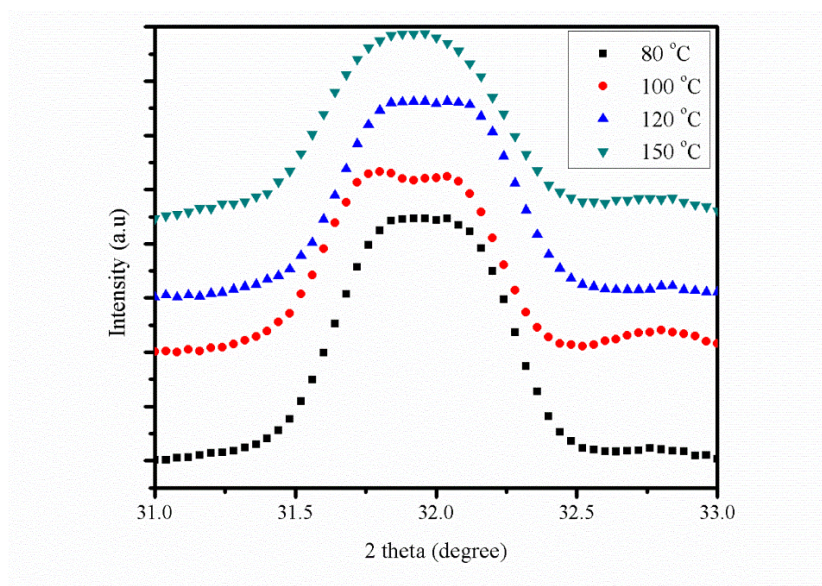


شکل ۴-۱: الگوهای پراش پرتوی ایکس تهیه شده از نمونه‌های خشک شده در دماهای مختلف.

جدول ۴-۱: پارامترهای بلوری بدست آمده با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها.

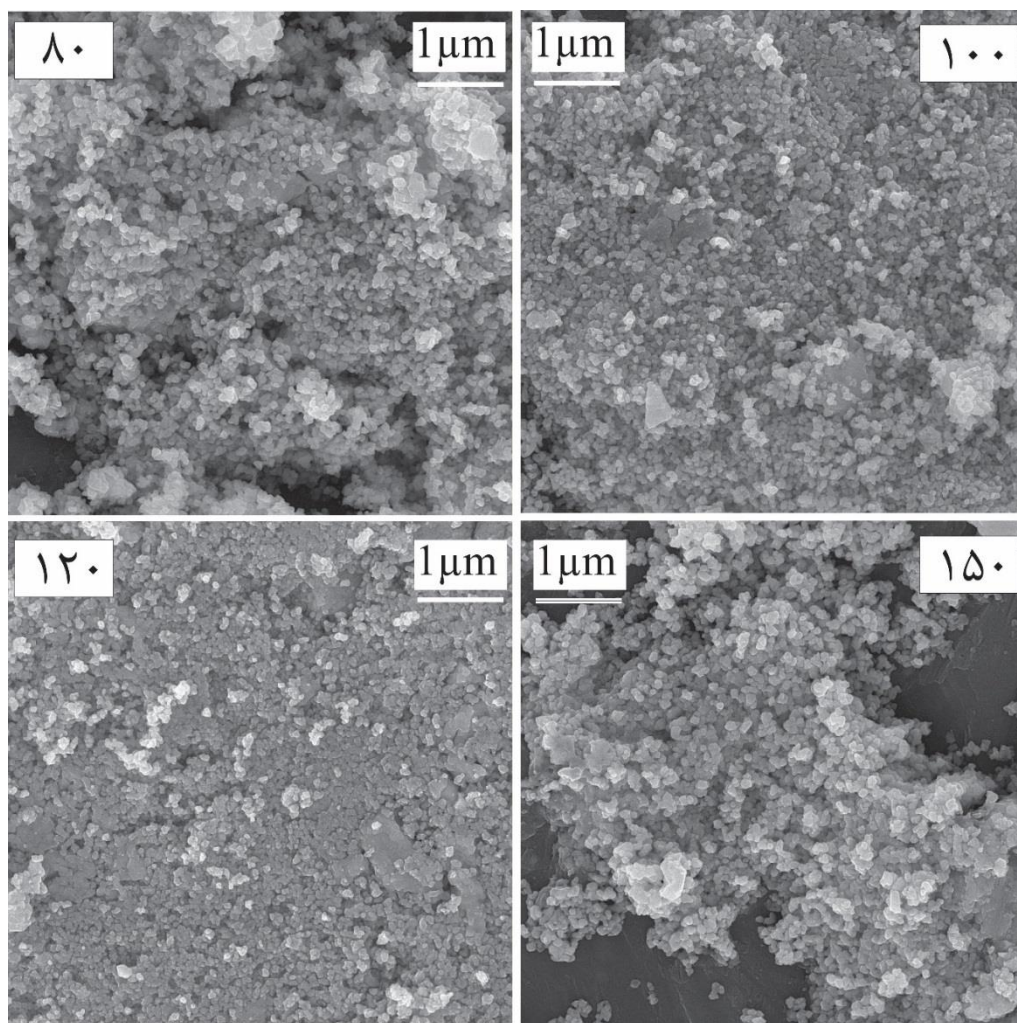
فازهای ثانویه	فاز BiFeO_3	اندازه متوسط بلورک (nm)	ثابت شبکه c (Å)	ثابت شبکه a (Å)	دمای خشک سازی ($^{\circ}\text{C}$)
۶/۰	۹۴/۰	۲۴/۰۰	۱۳/۸۱۰	۵/۵۶۷	۸۰
۱۳/۲	۸۶/۸	۲۸/۲۷	۱۳/۸۹۱	۵/۵۷۰	۱۰۰
۳/۳	۹۶/۷	۲۴/۶۷	۱۳/۸۱۳	۵/۵۶۲	۱۲۰
۱۶/۰	۸۴/۰	۲۴/۱۰	۱۳/۸۳۷	۵/۵۷۲	۱۵۰

شکل ۴-۲ در زیر الگوی پراش پرتو ایکس تهیه شده از نمونه‌ها در بازه ۳۱ تا ۳۳ درجه را نشان می‌دهد. در این شکل دیده می‌شود که با تغییر دمای خشک سازی قله‌های دوقلو مشخصه فریت بیسموت در محدوده ۳۲ درجه اندکی جابه‌جا شده و از یکدیگر فاصله می‌گیرند. این تغییر و جابه‌جایی در قله‌های دوقلو نشان دهنده شروع یک انتقال فاز از لوزی رخ به راست گوشه یا تتراگونال با افزایش دمای خشک سازی است [۴۴].



شکل ۴-۲: الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در بازه $2\theta = 31^{\circ}$ - 33° .

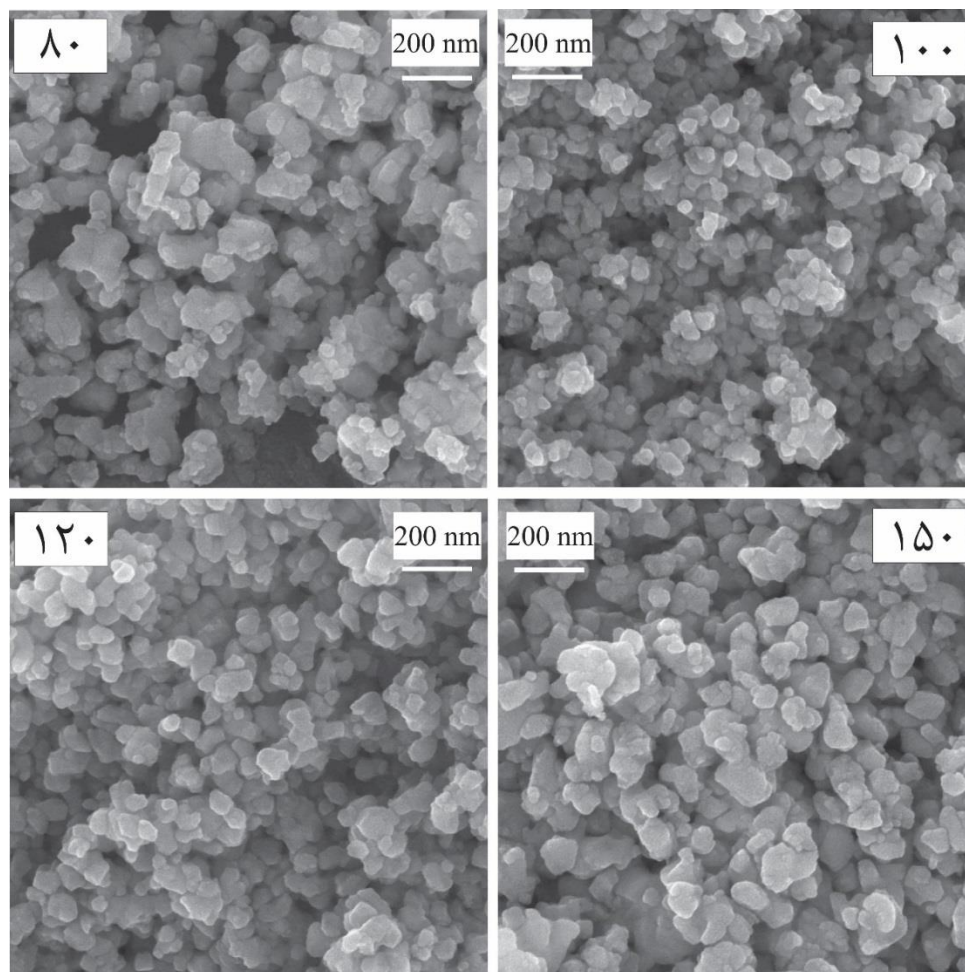
به منظور مطالعه اثر دمای خشک سازی بر نحوه توزیع، شکل و اندازه دانه نانوذرات فریت بیسموت، از نمونه‌های تهیه شده در دماهای خشک سازی مختلف بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان تصویربرداری شد. شکل‌های ۳-۴ و ۴-۴ تصاویر ثبت شده از نمونه‌ها را در دو مقیاس $1\ \mu\text{m}$ و $200\ \text{nm}$ نشان می‌دهند.



شکل ۳-۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان تهیه شده از نمونه‌های سنتز شده با دماهای خشک سازی مختلف در مقیاس $1\ \mu\text{m}$ میکرومتر.

بررسی این تصاویر نشان می‌دهند که همه نمونه‌ها دارای شکل و توزیع اندازه دانه تقریباً یکنواخت می‌باشند. در برخی از نقاط از نمونه‌ها دیده می‌شود که ذرات به یکدیگر چسبیده و تشکیل کلوخه‌هایی را

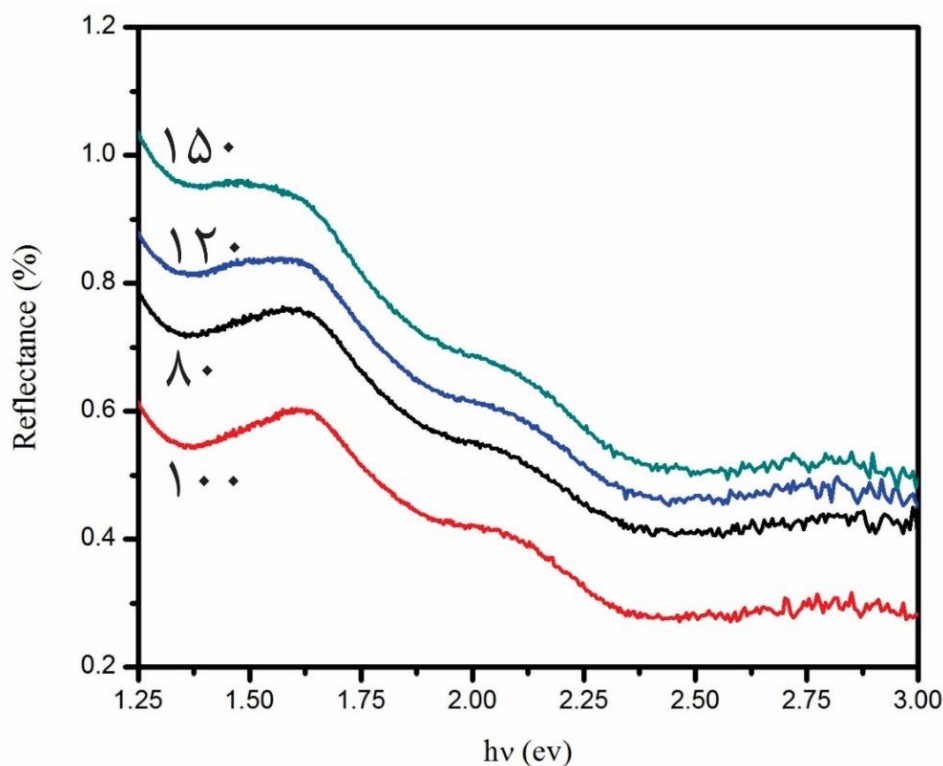
داده‌اند. همچنین در این تصاویر مشاهده می‌شود که با افزایش دمای بازپخت اندازه متوسط دانه افزایش می‌یابد که این امر در تصاویر با مقیاس کوچکتر به خوبی دیده می‌شود.



شکل ۴-۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان تهیه شده از نمونه‌های خشک شده در دماهای مختلف. در شکل ۴-۴ دیده می‌شود که نمونه خشک شده در دمای 80°C از دانه‌های ریزتر با توزیع اندازه گسترده تشکیل شده است در حالی که با افزایش دمای خشک سازی تا 120°C شکل، اندازه و یکنواختی ذرات افزایش می‌یابد اما با رسیدن دمای خشک سازی به 150°C ذرات تشکیل کلوخه‌های بزرگتر می‌دهند و دانه‌ها توزیع اندازه بزرگتری دارند. در این تصاویر دیده می‌شود ذرات خشک شده در دمای 80°C و 120°C به هم چسبیده‌تر هستند ولی اندازه ذرات در همه نمونه‌ها کوچکتر از 100 nm می‌باشد.

۴-۲-۵- بررسی اثر دمای خشک سازی بر خواص اپتیکی نانوذرات فریت بیسموت

به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها، طیف‌های بازتاب اپتیکی از قرص‌های تهیه شده از نمونه‌ها در بازه طول موجی ۴۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر اندازه گیری شد. طیف‌های بازتاب نمونه‌ها در بازه انرژی ۱/۲۵ تا ۳ eV در شکل ۴-۵ رسم شده است. در شکل ۴-۵ دیده می‌شود که طیف‌های بازتاب تمام نمونه‌ها رفتار یکسانی دارند اگرچه از نظر شدت بازتاب اندکی با یکدیگر تفاوت دارند. بیشترین میزان بازتاب مربوط به نمونه خشک شده در دمای ۱۵۰ °C بوده و نمونه خشک شده در دمای ۱۰۰ °C کمترین میزان بازتاب را دارد. تفاوت اندک در میزان بازتاب مربوط به نحوه دانه بندی، اندازه دانه‌ها و تراکم آن‌ها می‌باشد.

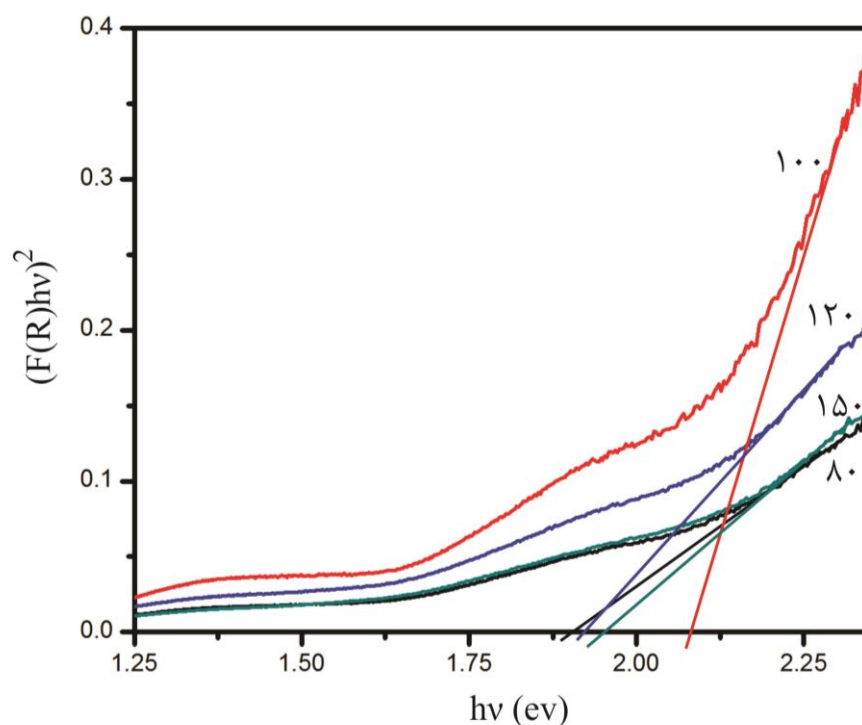


شکل ۴-۵ طیف‌های بازتاب تهیه شده از نمونه‌های فریت بیسموت خشک شده در دماهای مختلف.

برای محاسبه گاف نواری نمونه‌ها با استفاده از طیف‌های بازتاب (شکل ۴-۵) از تابع کوبلکا-مانک

(۴-۳) استفاده شد.

از آنجا که تابع کوبلکا-مانک با جذب اپتیکی ارتباط دارد، برای یک نیم رسانای با گاف نواری مستقیم مثل BFO با رسم نمودار $(F(R)hv)^2$ برحسب hv که بارابطه زیر به گاف نواری مربوط می‌شود و برون یابی بخش خطی نمودار می‌توان گاف نواری نمونه را بدست آورد. شکل ۴-۶ نمودارهای مربوط به رابطه فوق برای نمونه‌های خشک شده در دماهای خشک سازی مختلف را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که مقدار گاف نواری نمونه‌ها به طور جزئی به دمای خشک سازی آن‌ها بستگی دارد. مقدار گاف نواری محاسبه شده نمونه‌ها در جدول ۴-۲ نمایش داده شده است.



شکل ۴-۶ نمودار تابع کوبلکا-مانک برحسب انرژی فوتون برای نمونه‌های خشک شده در دماهای مختلف.

مقادیر گاف نواری برای نمونه‌های خشک شده در دماهای 80°C ، 100°C ، 120°C و 150°C به ترتیب برابر 1.89 ، 2.07 ، 1.90 و 1.91 eV می‌باشد. این مقادیر برای گاف نواری نمونه‌های فریت بیسموت در توافق با مقادیر گزارش شده برای نانو ساختارهای فریت بیسموت گزارش شده در مقالات دیگر (۱/۸ تا

می‌باشد [۴۷-۴۵]. داشتن گاف نواری در محدوده نور مرئی، نانوذرات فریت بیسموت را به گزینه‌های مناسبی برای کاربردهای فتوولتائی تبدیل می‌کند.

جدول ۲-۴ گاف نواری نمونه‌های فریت بیسموت خشک سازی شده در دماهای مختلف.

دمای خشک سازی (°C)	۸۰	۱۰۰	۱۲۰	۱۵۰
E_g (eV)	۱٫۸۹	۲٫۰۷	۱٫۹۰	۱٫۹۱
$\pm ۰٫۰۳$				

بررسی نمودارهای شکل ۴-۶ نشان می‌دهد که در ناحیه انرژی‌های کمتر از گاف نواری نمونه‌ها نیز گذارهای جذبی دیگری وجود دارد که این گذارها ممکن است مربوط به حضور ترازهای الکترونی ناشی از وجود تهی جاهای اکسیژن و دیگر نقایص شبکه‌ای در نمونه‌های فریت بیسموت باشد. چنین گذارهای ناشی از وجود نقایص شبکه‌ای در دیگر نمونه‌های اکسید فلزی نیز گزارش شده است [۴۸, ۴۹].

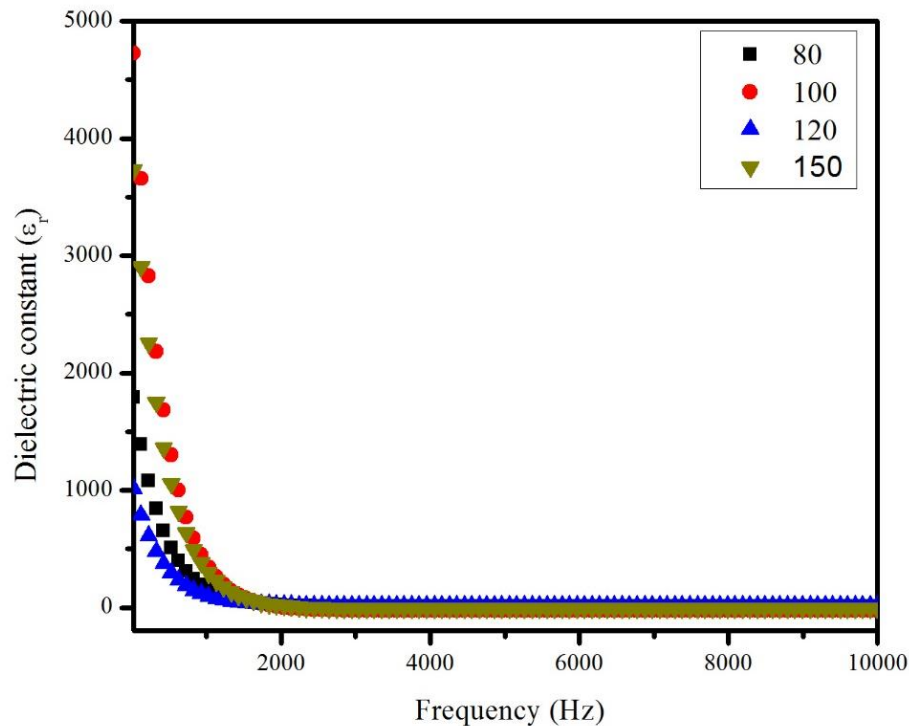
۴-۲-۶- بررسی اثر دمای خشک سازی بر خواص دی‌الکتریکی نانو ذرات فریت بیسموت

به منظور مطالعه اثر دمای خشک سازی بر خواص دی‌الکتریکی نمونه‌ها، ابتدا نمونه‌های قرصی شکل از نانوذرات فریت بیسموت تهیه شدند و سپس با لایه نشانی یک لایه نازک طلا بر روی هر دو روی قرص‌ها، از این نمونه‌ها خازن تهیه شد. با اعمال یک ولتاژ متناوب، با اندازه ۱ ولت، به خازن ظرفیت هر یک از خازن‌ها در فرکانس‌های مختلف در بازه $۱۰^۲$ تا $۱۰^۴$ هرتز بوسیله یک دستگاه امپدانس سنج اندازه گیری شد. نحوه تهیه قرص‌ها قبلاً در بخش ۴-۲-۲ توضیح داده شده است.

با توجه به اینکه در خازن‌های مسطح ظرفیت خازن (C) با رابطه ۳-۶ به ثابت دی‌الکتریک ماده واقع در بین صفحات رسانا مربوط می‌شود، با داشتن مقادیر ظرفیت در هر فرکانس برای نمونه‌های مختلف می‌توان ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها را به ازای هر یک از فرکانس‌ها بدست آورد.

نمودارهای تغییرات ثابت دی‌الکتریک نسبی برای نمونه‌ها که از رابطه ۳-۷ بدست آمده است بر

حسب فرکانس در بازه ۱۰۰ Hz تا 10^4 Hz در شکل ۴-۷ نشان داده شده است.



شکل ۴-۷ نمودارهای ثابت دی‌الکتریک نسبی نمونه‌ها در بازه 10^2 تا 10^4 هرتز.

بررسی نتایج نشان می‌دهد که تمام نمونه‌ها یک خاصیت عادی دی‌الکتریکی از خود نشان می‌دهند

یعنی در فرکانس‌های کم ثابت دی‌الکتریک زیاد است و با افزایش فرکانس ثابت دی‌الکتریک به سرعت

کاهش می‌یابد. این تغییرات ثابت دی‌الکتریک با تغییر فرکانس به این دلیل است که در فرکانس‌های

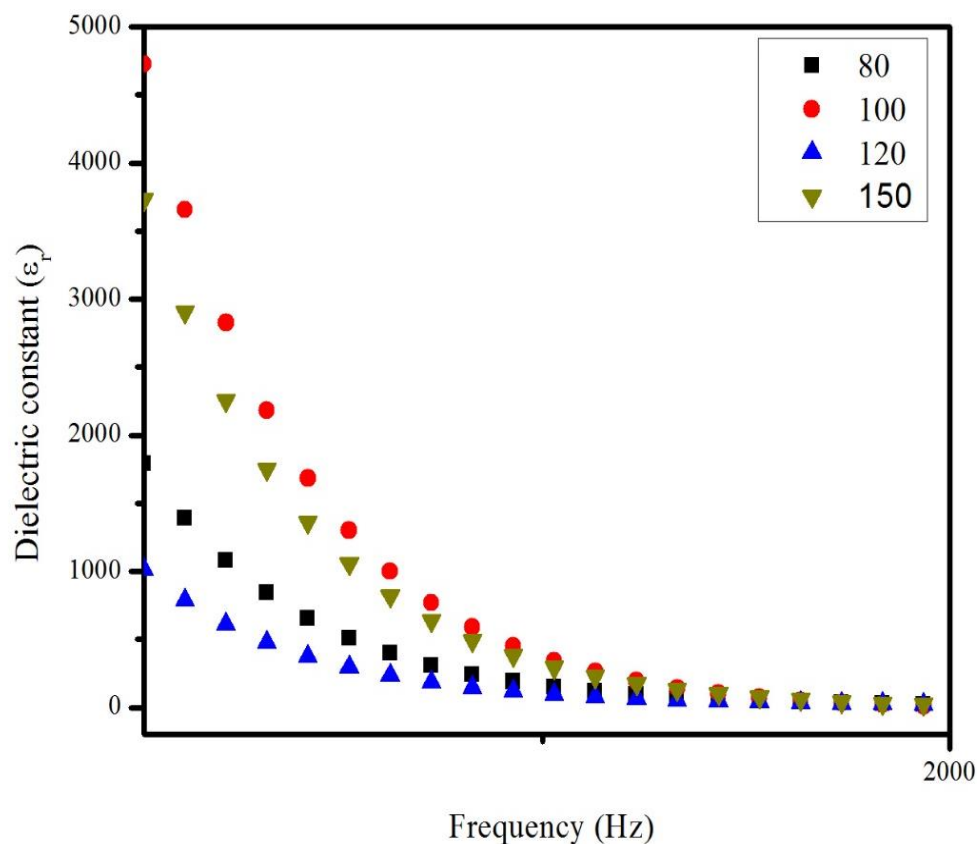
پایین بارهای آزاد موجود در شبکه می‌توانند تغییرات میدان الکتریکی اعمالی را دنبال کرده و با مسیر

میدان هم راستا بشوند اما در فرکانس‌های بالا به دلیل لختی که حامل‌های باردار دارند نمی‌توانند تغییرات

سریع میدان را دنبال کنند [۵۰]. شکل ۴-۸ تغییرات ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها را در بازه بسامدهای کم

(از ۲۰ تا ۲۰۰۰ هرتز) نشان می‌دهد. در این شکل کاهش ثابت دی‌الکتریک با افزایش بسامد میدان

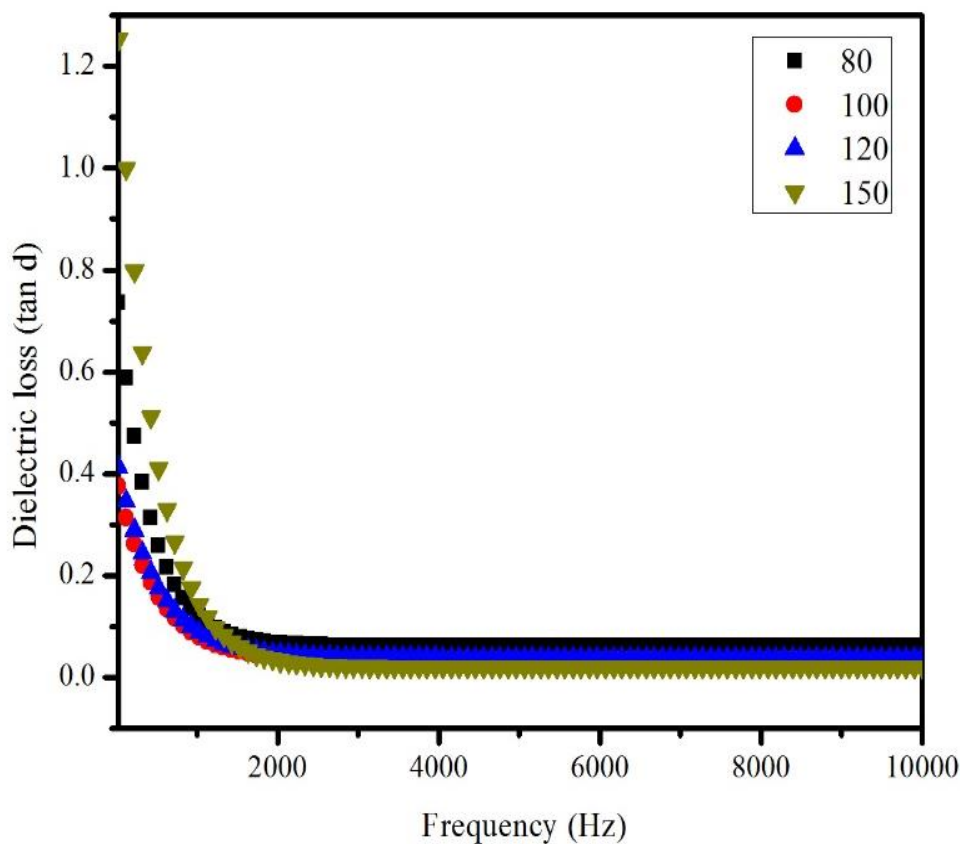
الکتریکی اعمالی به خوبی دیده می‌شود.



شکل ۴-۸ تغییرات ثابت دی‌الکتریک نمونه‌های فریت بیسموت خشک شده در دماهای مختلف بر حسب فرکانس میدان الکتریکی اعمالی.

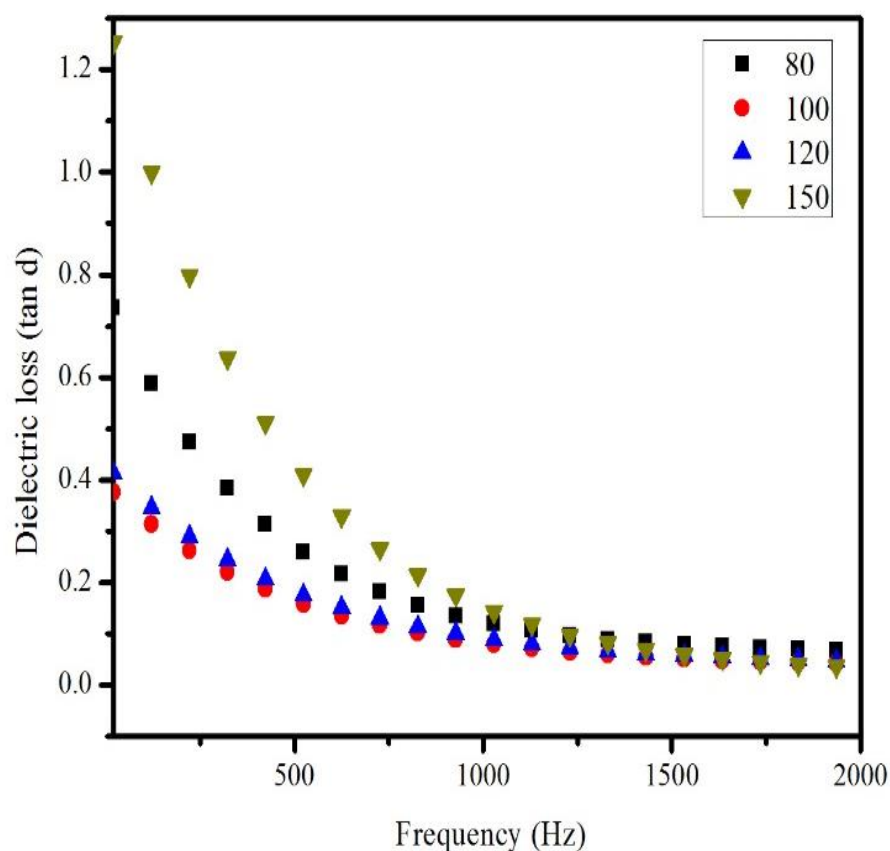
در شکل ۴-۸ به خوبی دیده می‌شود که نمونه خشک شده در دمای 120°C کمترین تغییرات ثابت دی‌الکتریک با افزایش فرکانس را دارا می‌باشد. با توجه به اینکه در ناحیه بسامدهای کم بارهای فضایی و نقایص باردار بیشترین تاثیر را بر ثابت دی‌الکتریک نمونه دارند [۵۱]، کم بودن تغییرات ثابت دی‌الکتریک نمونه خشک شده در دمای 120°C در این ناحیه فرکانسی می‌تواند نشانه‌ای از کمتر بودن نقایص باردار و شبکه‌ای در ساختار این نمونه باشد که این نتیجه با نتایج بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها که نشان می‌داد نمونه خشک شده در دمای 120°C کمترین ناخالصی و بهترین ساختار بلوری مربوط به BiFeO_3 را دارد، در توافق است.

اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه تحلیل‌گر امپدانس از روی قرص تهیه شده از نمونه‌ها اندازه‌گیری شد و تغییرات اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها بر حسب تابعی از فرکانس در شکل ۹-۴ نمایش داده شده است. در این شکل دیده می‌شود که نمونه‌های خشک شده در دماهای ۱۰۰ °C و ۱۲۰ °C کمترین اتلاف را دارند. این یافته‌ها نشان می‌دهد از آنجا که نمونه خشک شده در دمای ۱۲۰ °C کمترین اتلاف دی‌الکتریک و کمترین تغییرات ثابت دی‌الکتریک را در بین نمونه‌های مختلف تهیه شده دارد، این نمونه گزینه خوبی برای کاربردهای دی‌الکتریکی در بازه گسترده‌ای از بسامد می‌باشد.



شکل ۹-۴ تغییرات اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌های خشک شده در دماهای مختلف بر حسب تابعی از بسامد.

تغییرات اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها در بازه بسامدهای کم ($2000 \text{ Hz} < \text{بسامد}$) در شکل ۱۰-۴ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۰ تغییرات اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌های خشک شده در دماهای مختلف در بازه فرکانس‌های کم.

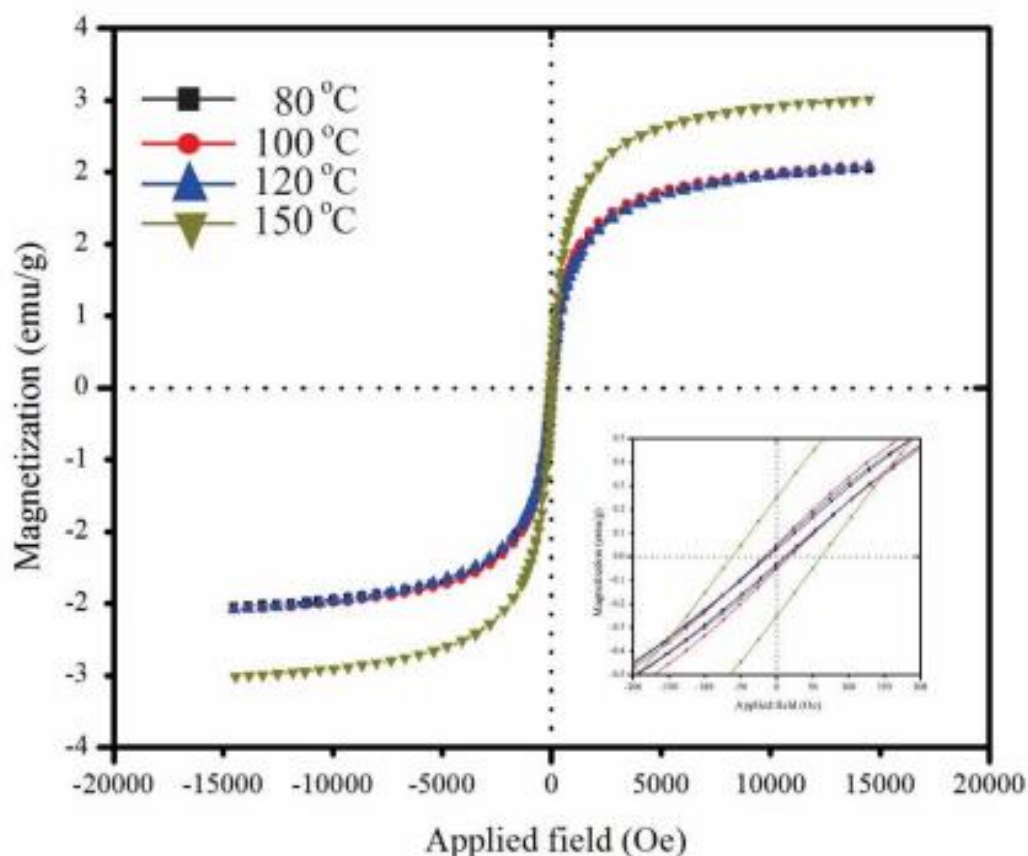
در بسامدهای کم، عامل اصلی در اتلاف دی‌الکتریک مرزهای دانه‌ها هستند که نسبت به خود دانه‌ها از مقاومت الکتریکی بیشتری برخوردارند و در بسامدهای زیاد این خود دانه‌ها هستند که بیشترین تاثیر را بر روی اتلاف دی‌الکتریک دارند [۵۲]. بنابراین در بازه بسامدهای کم که مرزهای دانه‌ها سهم اصلی را دارند، به دلیل مقاومت الکتریکی بالا انرژی بیشتری برای تبادل الکترونی بین یون‌ها نیاز است که این امر به شکل اتلاف دی‌الکتریک بالا خودنمایی می‌کند. اما بر عکس در بازه بسامدهای بالا به دلیل مقاومت الکتریکی کوچک ناشی از دانه‌ها، به انرژی کمتری برای تبادل الکترون بین یون‌ها نیاز است که نتیجه این امر کم بودن اتلاف دی‌الکتریک در بازه بسامدهای بالا می‌باشد [۵۲]. بنابر پژوهش‌های صورت گرفته [۵۳] کم بودن اتلاف دی‌الکتریک در بازه بسامدهای پایین می‌تواند نشانه‌ای از جریان نشتی کم در نمونه باشد.

همانطور که در بالا بیان شد نمونه خشک شده در دمای 100°C کمترین اتلاف دی‌الکتریک را دارا می‌باشد و نمونه خشک شده در دمای 120°C با کمترین اختلاف در جایگاه بعدی قرار دارد اما با توجه به شکل مربوط به تغییرات ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها مشخص است که نمونه خشک شده در دمای 100°C پراکندگی دی‌الکتریکی خیلی بزرگتری نسبت به نمونه خشک شده در دمای 120°C دارد. وجود پراکندگی دی‌الکتریکی بزرگ به معنی داشتن ثابت دی‌الکتریک بزرگ در بسامدهای پایین و وجود مقادیر کوچک ثابت دی‌الکتریک در بسامدهای بالا است [۵۲] که با این توصیف دیده می‌شود که در بین نمونه‌های خشک شده در دماهای مختلف، نمونه خشک شده در دمای 100°C بزرگترین پراکندگی دی‌الکتریکی را دارا می‌باشد.

۴-۲-۷- بررسی اثر دمای خشک سازی بر خواص مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت

به منظور بررسی اثر دمای خشک سازی بر ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت، حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها در بازه میدان‌های 15 KOe تا $15\text{ KOe} +$ و در دمای اتاق با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی اندازه گیری شدند. حلقه‌های پسماند مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت خشک شده در دماهای مختلف در شکل ۴-۱۱ نمایش داده شده است. در حالیکه مطالعات مختلف نشان داده‌اند که فریت بیسموت خالص دارای نظم پادفرومغناطیس است، در این شکل دیده می‌شود که تمام نمونه‌ها از خود خاصیت فرومغناطیس نشان می‌دهند.

همانطور که در فصل قبل بیان شد فریت بیسموت دارای نظم آنتی فرومغناطیس نوع G می‌باشد اما گشتاورهای مغناطیسی آن به طور دقیق مانند یک ماده پادفرومغناطیس دقیقاً در خلاف جهت یکدیگر نیستند و اندکی نسبت به حالت پادفرومغناطیس ایده‌آل از حالت زاویه 180° درجه منحرف شده اند که این انحراف به دلیل برهمکنش‌های اسپین مدار اتفاق می‌افتد [۵۴، ۵۵].



شکل ۴-۱۱ حلقه پسماند مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت تهیه شده در دماهای خشک سازی مختلف.

نتیجه این انحراف از حالت پادفرومغناطیس ایده آل بوجود آمدن یک گشتاور مغناطیسی برآیند کوچک بین هر دو زیر شبکه پادفرومغناطیس می باشد که این گشتاورهای کوچک مغناطیسی موجب به وجود آمدن خاصیت فرومغناطیس ضعیف در این ماده می شوند. نکته دیگری که در مورد نظم مغناطیسی گشتاورها در ساختار بلوری فریت بیسموت وجود دارد این است که، این گشتاورهای مغناطیسی کوچک ناشی از برهمکنش های اسپین مدار در طول ساختار بلوری در یک راستای ثابت جهت گیری نکرده اند تا مجموع آن ها موجب تقویت فرومغناطیس در ماده بشود و به جای آن این گشتاورهای کوچک در راستای [۱۱۱] بلوری یک دوره تناوب ۶۲ nm دارند که در این دوره تناوب راستای این گشتاورها به اندازه ۳۶۰ درجه تغییر می کند. وجود این ساختار چرخشی اسپینی گشتاورهای مغناطیسی در ساختار بلوری فریت

بیسموت موجب می‌شود که در حالت حجمی این ماده، گشتاور مغناطیسی کل صفر شود [۵۶] و ماده از خود خاصیت فرومغناطیس نشان ندهد. بنابر آنچه گفته شد و نتایج مطالعات پیشین از راه‌های افزایش خاصیت مغناطیسی در ساختارهای فریت بیسموت، کاهش اندازه نانوذرات تهیه شده به کمتر از طول دوره تناوب ساختار مارپیچی گشتاورهای مغناطیسی است که برآیند گشتاورهای مغناطیسی غیر صفر شود [۳۵].

همانگونه که در نتایج بررسی‌های ساختاری مانند پراش پرتوی ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) دیده شد، در نمونه‌های سنتز شده در این پژوهش تمام نمونه‌های تهیه شده در دماهای خشک سازی مختلف دارای اندازه دانه و اندازه متوسط بلورک کوچکتر از طول دوره تناوب ساختار چرخشی مغناطیسی هستند. این کمتر بودن اندازه دانه از طول دوره تناوب ساختار مغناطیسی (۶۲ nm) می‌تواند منجر به وجود آمدن نظم فرومغناطیس در نمونه‌ها بشود که چنین نتیجه‌ای در آنالیز مغناطیسی نمونه‌ها در شکل بالا دیده می‌شود.

همانطور که در شکل مربوطه به حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها دیده می‌شود مقدار مغناطش اشباع برای نمونه‌های خشک شده در دماهای مختلف بین ۲ تا ۳ emu/g برآورد شده است که با توجه به نتایج مطالعات منتشر شده مقادیر نسبتاً بزرگی برای مغناطش اشباع نانوذرات فریت بیسموت محسوب می‌شوند. برای مثال در مرجع [۵۷] برای نانوذرات فریت بیسموت خالص در میدان‌های مغناطیسی به بزرگی ۲۰ KOe به مغناطش اشباع حدود ۰/۳ emu/g دست یافته‌اند و در کار دیگر [۵۸] برای نانوذرات فریت بیسموت که در الگوی XRD آن‌ها نشانه‌هایی از وجود فازهای ثانویه دیده می‌شود مغناطش اشباع به بزرگی ۱ emu/g گزارش شده است. کاهش اندازه دانه به ابعاد کوچکتر از مقدار ۶۲ نانومتر می‌تواند یکی از دلایل افزایش مغناطش اشباع در نمونه‌ها باشد. گزارش مرجع [۵۴] نشان داد که با افزایش اندازه

دانه از ۱۴ به حدود ۲۴۵ نانومتر مغناطش اشباع نانوذرات فریت بیسموت از حدود ۱/۵ emu/g به حدود ۰/۱ emu/g می‌رسد.

همانطور که از حلقه‌های پسماند نمونه‌ها (شکل ۴-۱۱) دیده می‌شود، نانوذرات تهیه شده در دمای خشک سازی 150°C بیشترین مقادیر مغناطش اشباع را دارا می‌باشند و این درحالی است که با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از نمونه‌ها اندازه دانه در این نمونه کوچکتر از اندازه دانه در نمونه‌های دیگر نمی‌باشد و لذا افزایش مغناطش اشباع در این نمونه نمی‌تواند به دلیل اندازه دانه باشد. یکی از دلایلی که می‌تواند افزایش مغناطش اشباع را در نمونه خشک سازی شده در دمای 150°C توجیه کند وجود درصد فازهای ثانویه مغناطیسی بیشتر می‌باشد که می‌تواند بر خواص مغناطیسی نانوذرات سنتز شده تاثیر گذار باشد. با توجه به نتایج طرح پراش پرتوی ایکس نمونه‌ها دیده می‌شود که نمونه خشک شده در دمای 150°C بیشترین مقدار فاز ناخالصی $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ را دارا می‌باشد که این فاز در برخی مقالات به عنوان یک فاز ابر پارا مغناطیس در دمای اتاق معرفی شده است [۵۹] و برای این فاز در دمای اتاق مقادیر اشباع به بزرگی ۵ emu/g نیز گزارش شده است [۶۰].

۳-۴- مطالعه اثر دمای بازیخت

وجود فازهای ناخالصی در ساختارهای فریت بیسموت از جمله مشکلاتی است که محققان بسیاری به آن اشاره و برای رفع آن تلاش کرده‌اند [۳۹، ۶۱-۶۳]. فازهای ثانویه و ناخالصی مختلفی که در فرآیند سنتز ساختارهای BFO بوجود می‌آیند بنابر ویژگی‌هایی که دارند می‌توانند بر خواص و ویژگی‌های فریت بیسموت تاثیر بسزایی داشته باشند. برای مثال از جمله فازهای ثانویه که بیشتر در سنتز ساختارهای این ماده چند فروئی گزارش می‌شود می‌توان به اکسیدهای بیسموت (Bi_2O_3) و آهن (Fe_2O_3) اشاره کرد که مورد اول به عنوان یک رسانای یونی و مورد دوم به عنوان یک ماده مغناطیسی می‌توانند تاثیر زیادی بر

خواص الکتریکی و مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت داشته باشند. از دیگر فازهایی که در موارد مختلفی در سنتز این ماده گزارش شده است می‌توان به فازهای سه تایی مانند $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ و یا $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ اشاره کرد که وجود آن‌ها نیز به نوبه خود بر خواص نانوذرات تولید شده بی تاثیر نخواهد بود. این گونه مشکلات موجب شده تا محققان بسیاری در گروه‌های مختلف تحقیقاتی به تلاش برای حذف ناخالصی‌های ناخواسته و بهبود شرایط سنتز فریت بیسموت با حداقل فازهای ثانویه بپردازند. ما نیز با همین هدف در بخش قبل به بررسی اثر دمای خشک سازی محلول بر خواص و ویژگی‌های نانوذرات فریت بیسموت بویژه ویژگی‌های ساختاری این نانوذرات پرداختیم و تلاش کردیم با تغییر دمای خشک سازی مناسب‌ترین دما برای خشک سازی محلول را با هدف کاهش مقادیر ناخالصی پیدا کنیم. در نتیجه تحقیقاتی که در بخش قبل انجام دادیم، دمای 120°C به عنوان دمای بهینه برای خشک سازی محلول فریت بیسموت با کمترین درصد فاز ثانویه انتخاب شد. در این بخش ما با در نظر گرفتن این دما به عنوان دمای بهینه خشک سازی با هدف بهبود ویژگی‌های نانوذرات فریت بیسموت بویژه افزایش مقدار خلوص نانوذرات به بررسی تاثیر دمای بازپخت بر روی ویژگی‌های این نانوذرات می‌پردازیم.

مواد استفاده شده در این بخش از پژوهش همانند مواد مورد استفاده در بخش قبل و روش تهیه محلول نیز به همان صورت است و تغییری در فرآیند سنتز محلول به وجود نیامده است. به همین صورت شرایط خشک سازی محلول نیز مانند بخش پیشین پژوهش بوده و از حمام روغن برای خشک سازی یکنواخت محلول استفاده شد. در مرحله خشک سازی دمای حمام روغن در دمای 120°C ثابت نگه داشته شد و در طول خشک سازی محلول بر روی همزن مغناطیسی به طور مداوم هم خورد تا تمام محلول به طور یکنواخت حرارت دیده و خشک شود. پس از مدتی گرما دیدن و هم خوردن محلول بر روی همزن مغناطیسی در داخل حمام روغن، همانند بخش قبل یک ژل تولید می‌شود که به مرور غلیظ‌تر می‌شود. این ژل که همچنان در داخل حمام روغن در حال گرما دیدن است به مرور افزایش حجم پیدا

می‌کند و حجم آن به چند برابر حجم محلول اولیه افزایش می‌یابد. پس از اندک زمانی با خروج مقدار زیادی گاز قهوه‌ای تیره از ظرف حاوی محلول در حمام روغن، حجم محلول کاهش یافته و مقداری پودر به رنگ قهوه‌ای سوخته مایل به سیاه رنگ در کف و اطراف ظرف باقی می‌ماند. این پودر جمع آوری شد و در یک هاون چینی به خوبی آسیاب گردید. پس از آسیاب کاری پودر تهیه شده در مرحله خشک سازی محلول، پودر حاصله در یک بوته چینی قرار داده شد تا برای مرحله بازپخت درون کوره قرار داده شود.

۴-۳-۱- بازپخت نمونه‌ها و آماده سازی جهت بررسی خواص

پس از آسیاب کاری پودرهای تهیه شده از خشک سازی محلول، پودرها در داخل یک بوته چینی برای بازپخت داخل کوره قرار داده شدند. شرایط خشک سازی نمونه‌ها به شرح ذیل بود:

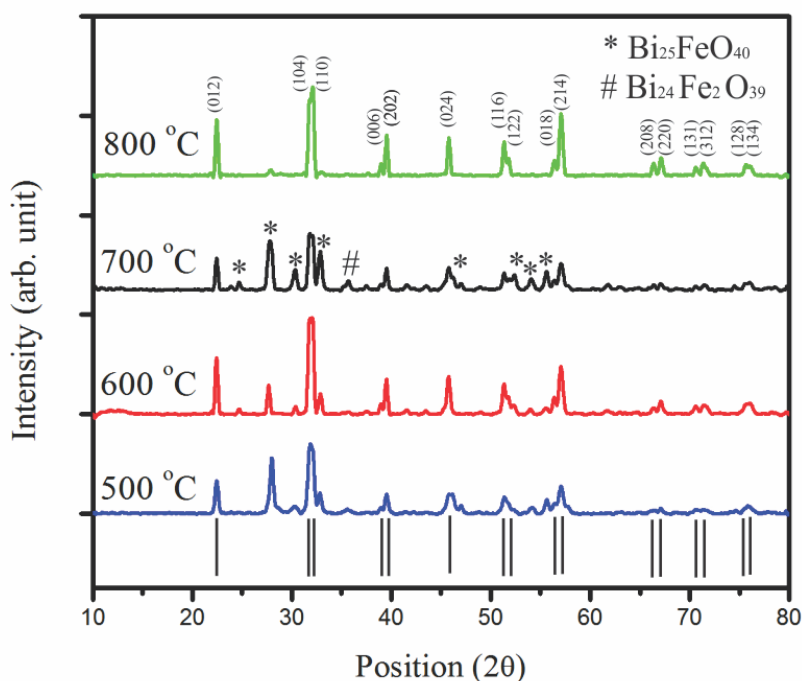
نمونه‌ها برای مدت ۴ ساعت در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ °C در یک کوره الکتریکی قرار داده شدند. برای رسیدن به دمای مربوطه، دمای کوره با سرعت ۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه افزایش داده شد. پس از رسیدن به هر یک از دماهای مطلوب، نمونه برای مدت ۴ ساعت در آن دما باقی ماند و پس از آن به طور طبیعی تا دمای اتاق سرد شده و از کوره خارج شد.

پودرهای بازپخت شده در دماهای مختلف پس از خروج از کوره برای بار دوم در یک هاون چینی به خوبی آسیاب شدند تا یکنواخت شوند. از پودرهای تهیه شده برای گرفتن طرح پراش پرتوی ایکس و ثبت تصاویر FESEM و نیز بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه VSM استفاده شد. برای بررسی خواص دی‌الکتریکی نمونه‌ها (ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک) از پودرهای تهیه شده با استفاده از چسب PVA و اعمال فشار با دستگاه فشار هیدرولیک قرص‌های استوانه‌ای به قطر ۱۱ میلیمتر و ضخامت ۱ میلیمتر تهیه شدند و با لایه نشانی یک لایه طلا در هر دو سمت آن خازن‌هایی ساخته شد. با

استفاده از دستگاه امپدانس سنج، ظرفیت خازن و با استفاده از آن ثابت دی الکتریک و نیز اتلاف دی الکتریک نمونه‌ها مورد مطالعه قرار گرفت.

۴-۳-۲- بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص ساختاری نانوذرات فریت بیسموت

برای بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص ساختاری و بلوری نانوذرات فریت بیسموت، از پودر تهیه شده از نانوذرات در بازه ۱۰ تا ۸۰ درجه الگوهای پراش پرتو ایکس تهیه شده که در شکل ۴-۱۲ نمایش داده شده است. نتایج بررسی الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه‌ها نشان داد که فاز غالب در تمام نمونه‌ها فاز لوزی رخ با گروه فضایی R3c (PDF No. 01-086-1518) است. در الگوی پراش نمونه‌ها قله‌های مربوط به تشکیل فازهای ناخالصی نیز دیده شد که در شکل مشخص شده است. اما در نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰ °C میزان ناخالصی تقریباً صفر شده است. نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰ °C با دارا بودن حدود ۱ درصد فاز ثانویه، کمترین مقدار فاز ثانویه را نسبت به سه نمونه دیگر دارد.



شکل ۴-۱۲ الگوهای پراش پرتوی ایکس تهیه شده از نمونه‌های فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای مختلف.

یکی از مهمترین عوامل در سنتز ساختارهای چند فروئی فریت بیسموت، تهیه فازخالص این نمونه می باشد که بنابر مقالات مختلف شرایط سنتز می تواند تاثیر زیادی بر روی آن داشته باشد. در گزارشات مختلف طبیعت فرار بیسموت در دماهای بالا یکی از مهمترین و پر تکرارترین دلایل برای تشکیل فازهای ناخالصی در فرآیند سنتز ساختارهای فریت بیسموت گزارش شده است [۲۴، ۳۱، ۴۲]. از طرفی بنا بر نتایج تحقیقات انجام شده توسط محققان مختلف افزایش دمای بازپخت موجب تشکیل فازهای ناخالصی در نمونه های فریت بیسموت می شود که دو دلیل عمده آن یکی تجزیه فاز فریت بیسموت خالص (BiFeO_3) و دیگری طبیعت فرار بیسموت در دماهای بالا بیان شده اند. همانطور که قبلاً بیان شد وجود فازهای ثانویه مختلف مانند فازهای دوتایی همچون Bi_2O_3 و Fe_2O_3 یا حتی فازهای سه تایی مانند $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ و یا $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ می تواند تاثیر زیادی بر ویژگی های محصول نهایی داشته باشد. تشکیل فازهای ثانویه ممکن است به دلیل محیط اسیدی محلول باشد [۴۳] که به تشکیل هسته هایی چندتایی از اتم های کاتیون های بیسموت مانند $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{+6}$ در بخش هایی از محلول منجر می شود در برخی دیگر از بخش های محلول با کمبود کاتیون های آهن مواجه بوده و در نتیجه در بخشی از محلول فازهای ثانویه با فراوانی بیسموت، مانند $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ یا Bi_2O_3 ، و در بخش های دیگری از محلول، فازهای ثانویه با فراوانی آهن، مثل $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ یا Fe_2O_3 ، بوجود بیاید.

اگرچه در مقالات مختلف ویژگی های متفاوتی برای هر یک از این فازهای ثانویه گزارش شده است اما در حالت کلی نمی توان از تاثیر این فازها بر ویژگی های محصول نهایی چشم پوشی کرد. برای مثال در برخی گزارشات عنوان شده است که فاز سه تایی $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ بر خواص مغناطیسی محصول نهایی تاثیر گذار خواهد بود [۴۳] اما در گزارش دیگری عنوان شده است که این فاز بر خواص مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت در دمای اتاق تاثیری نخواهد داشت [۶۴]. یا برای مثال فاز $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ پیشتر به عنوان یک

فاز مغناطیسی معرفی می‌شد اما تحقیقات اخیر نشان داده‌اند که ویژگی مغناطیسی در این فاز از وجود اسپین‌های جبران نشده سطحی بر سطح نانو ذرات $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ناشی می‌شود [۶۳، ۶۵].

در این بخش از تحقیق سعی گردید با تغییر دمای بازپخت، تاثیر این عامل را بر ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های فریت بیسموت مانند درصد خلوص و میزان ناخالصی، اندازه بلورک و تغییرات ثابت‌های شبکه ساختار بلوری بررسی شود. برای تعیین ثابت‌های بلوری، اندازه بلورک و درصد خلوص نمونه‌ها از همان روابط و مبانی ارائه شده در بخش بررسی اثر دمای خشک سازی استفاده شد. برای محاسبه اندازه بلورک نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف از رابطه شرر (رابطه ۴-۱) استفاده شد.

مانند بخش قبل برای محاسبه اندازه متوسط بلورک‌ها از سه قله (۰۱۲)، (۱۰۴) و (۱۱۰) برای هر یک از نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و 800°C استفاده شد. با استفاده از این روش اندازه بلورک میانگین محاسبه شده برای هر یک از نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و 800°C به ترتیب برابر ۲۵/۰۸، ۳۰/۳۸، ۲۹/۸۵ و ۲۹/۹۴ نانومتر بدست آمد. اگر چه این تغییرات یک روند مشخص برای اندازه بلورک با تغییر دمای بازپخت نشان نمی‌دهند اما در حالت کلی می‌توان یک افزایش در اندازه بلورک نمونه‌ها با افزایش دمای بازپخت را مشاهده کرد. نتایج استخراج شده از تحلیل ساختاری نمونه‌ها در جدول ۳-۴ ذکر شده است.

در مقاله‌ای که لین^۱ و همکارانش [۱۵] نوشته‌اند، مشاهده شده است که با افزایش دمای بازپخت از ۵۰۰ تا 650°C میزان فاز ثانویه در نمونه‌ها به شدت افزایش می‌یابد و نمونه بازپخت شده در دمای 650°C با دارا بودن ۳۴ درصد وزنی فاز ثانویه بیشترین میزان فاز ثانویه را دارا می‌باشد. همچنین وانگ^۲ و همکارانش [۲۴] گزارش کرده‌اند که افزایش دمای بازپخت تا 600°C موجب کاهش میزان فاز ثانویه در

^۱ lin

^۲ Wang

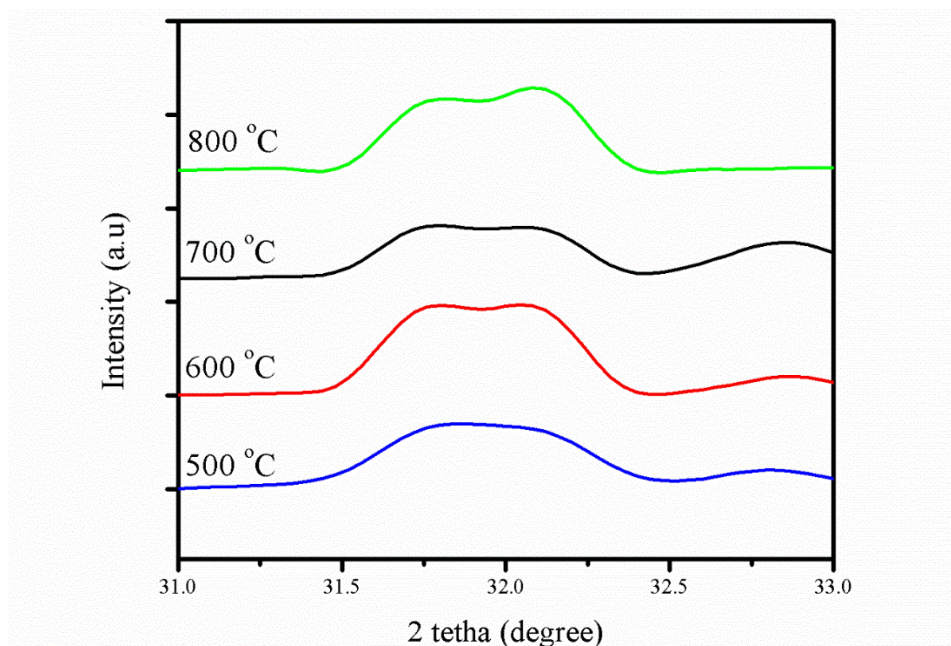
نمونه‌های BFO شده اما افزایش بیشتر دمای بازپخت منجر به افزایش شدید درصد ناخالصی در نمونه می‌شود. در بررسی الگوهای XRD نمونه‌ها مشاهده می‌شود که با افزایش دمای بازپخت از ۵۰۰ به ۶۰۰ °C میزان فازهای ثانویه در نمونه کاهش می‌یابد اما با افزایش بیشتر دمای بازپخت به ۷۰۰ °C مجدداً شاهد حضور و افزایش فازهای ثانویه هستیم. همانطور که از الگوهای XRD نمونه‌ها دیده می‌شود در نمونه بازپخت شده در دمای ۷۰۰ °C حضور فاز سه تایی $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ در مقایسه با فازهای ثانویه دیگر غالب است. با افزایش بیشتر دمای بازپخت تا ۸۰۰ °C میزان فاز ثانویه به شدت کاهش می‌یابد که این امر می‌تواند به این دلیل باشد که دمای ذوب این فاز بنابر گزارشات ۷۹۵ °C می‌باشد [۵۶] و با ذوب این فاز می‌تواند فاز اولیه فریت بیسموت تولید شود. چنین تغییراتی در میزان ناخالصی در مرجع [۶۳] نیز گزارش شده است، در این مقاله گزارش شده است که با افزایش دمای بازپخت تا ۷۵۰ °C میزان ناخالصی افزایش می‌یابد و با افزایش بیشتر دمای بازپخت تا ۸۵۰ °C ناخالصی در نمونه کاهش می‌یابد.

جدول ۴-۳: مشخصات و پارامترهای بلوری استخراج شده برای نمونه‌ها با استفاده از الگوهای XRD نمونه‌ها.

درصد فاز BFO (%)	اندازه متوسط بلورک (nm)	ثابت شبکه c (Å)	ثابت شبکه a (Å)	دمای بازپخت (°C)
۸۸٪	۲۵٫۰۸	۱۳٫۸۲۳	۵٫۵۵۰	۵۰۰
۹۲٪	۳۰٫۳۸	۱۳٫۸۶۶	۵٫۵۷۵	۶۰۰
۶۷٪	۲۹٫۸۵	۱۳٫۸۴۰	۵٫۵۴۲	۷۰۰
۹۹٪	۲۹٫۹۴	۱۳٫۸۱۳	۵٫۵۴۷	۸۰۰

شکل ۴-۱۳ الگوهای پراش پرتوی ایکس تهیه شده از نمونه‌ها در بازه ۳۱ تا ۳۳ درجه را نشان می‌دهد. در این شکل دیده می‌شود که در نمونه بازپخت شده در دمای ۵۰۰ °C قله‌های دوقلو هنوز به

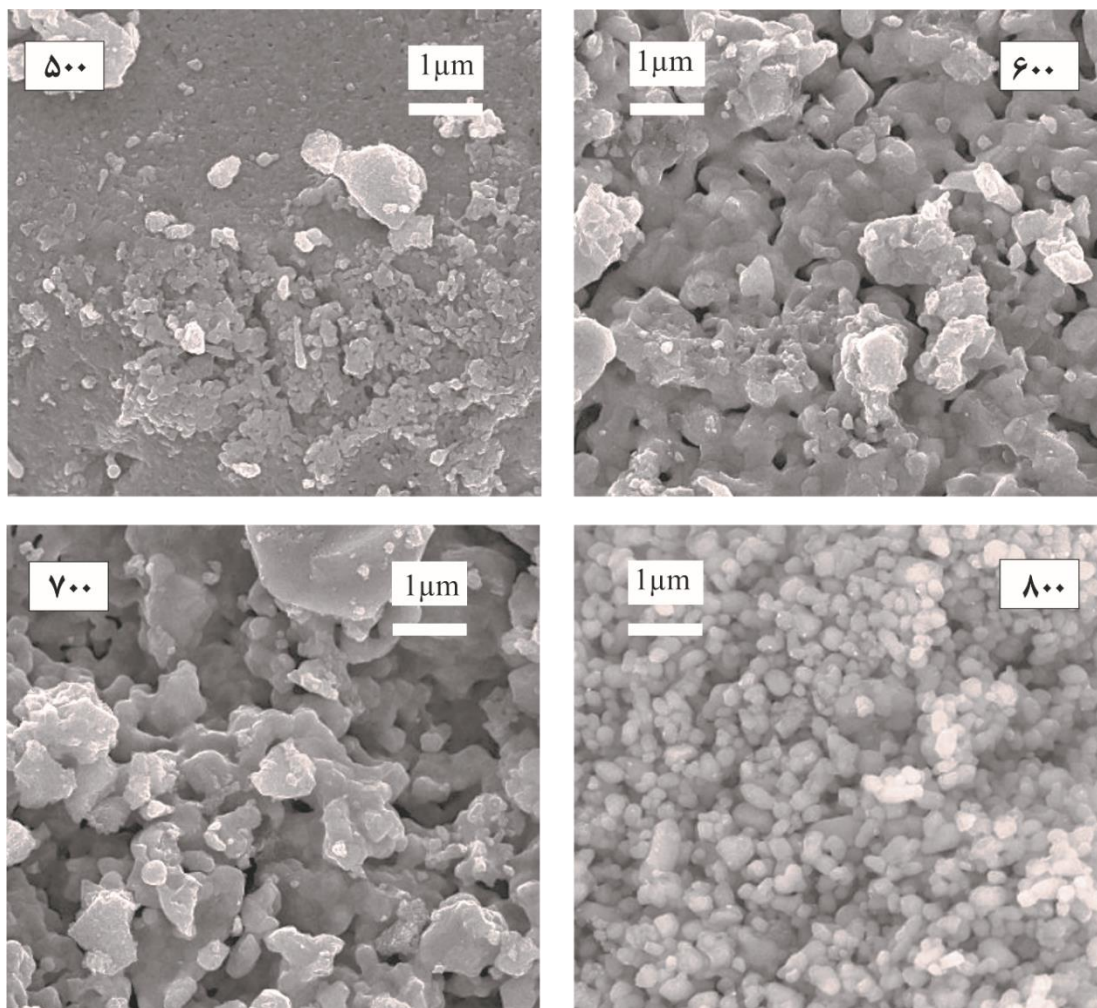
یکدیگر وصل هستند و به خوبی از هم قابل تفکیک نیستند. با افزایش دمای بازپخت به 600°C این دو قله از یکدیگر قابل تفکیک می‌شوند که این امر نشان دهنده بهبود ساختار بلوری نمونه می‌باشد. با افزایش بیشتر دمای بازپخت تا 700°C به دلیل اینکه در ناحیه زاویه‌های 32.5° تا 33° یک قله نسبتاً شدید از فاز ثانویه پدید می‌آید شدت دو قله مربوط به فریت بیسموت خالص کمتر دیده شده و جدایی قله‌ها از هم زیاد قابل تشخیص نیست. اما با افزایش بیشتر دمای بازپخت تا 800°C قله‌های ناخالصی از بین رفته و قله‌های مربوط به فریت بیسموت رشد قابل توجهی نشان می‌دهند، در نتیجه برای این نمونه قله‌های دو قلوئی مشخصه فریت بیسموت به خوبی از یکدیگر قابل تمیز می‌باشند که این نشانه‌ای از بهبود ساختار بلوری در این نمونه می‌باشد. این نتایج به خوبی با محاسبات مربوط به میزان خلوص فاز فریت بیسموت و درصد ناخالصی در هر نمونه مطابقت دارد.



شکل ۴-۱۳: الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در بازه $2\theta = 31^{\circ}-33^{\circ}$.

به منظور مطالعه اثر دمای بازپخت بر ریخت شناسی و توزیع اندازه دانه نانوذرات فریت بیسموت، از نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلف بازپخت بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی تصویر

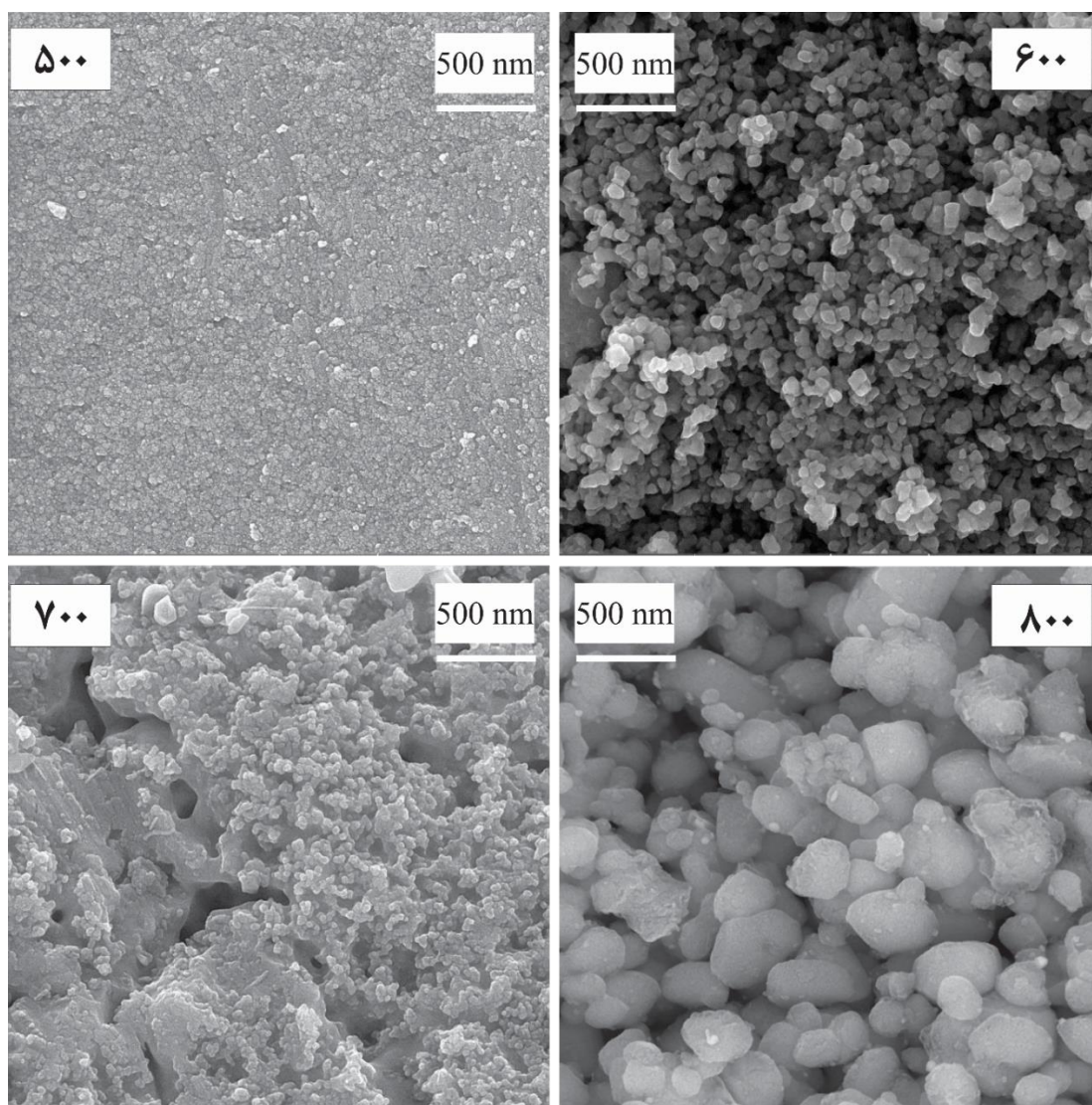
برداری شد. شکل ۴-۱۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از نانو ذرات فریت بیسموت با دماهای بازپخت مختلف را در مقیاس ۱ میکرومتر نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان تهیه شده از نمونه‌های سنتز شده با دماهای بازپخت مختلف در مقیاس ۱ میکرومتر.

در این شکل دیده می‌شود که با افزایش دمای بازپخت یکنواختی در شکل و اندازه دانه افزایش می‌یابد. در نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۵۰۰ تا ۷۰۰ °C کلوخه‌های بزرگتری از بهم چسبیدن ذرات تشکیل شده‌اند. در نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰ °C مشاهده می‌شود که توزیع اندازه و شکل دانه‌ها بسیار یکنواخت‌تر از دیگر نمونه‌ها شده است و ذرات در این دمای بازپخت رشد بیشتری داشته‌اند.

همچنین در این تصاویر دیده می‌شود که اندازه متوسط دانه در نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۵۰۰ تا ۷۰۰ °C خیلی کوچکتر از اندازه دانه در نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰ °C می‌باشد. این نتیجه در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی که در مقیاس ۵۰۰ نانومتر از نمونه‌ها تهیه شده است بهتر دیده می‌شود. شکل ۴-۱۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از نمونه‌ها در مقیاس ۵۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی تهیه شده از نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف در مقیاس ۵۰۰ نانومتر.

در این شکل به خوبی دیده می‌شود که با افزایش دمای بازپخت، اندازه متوسط دانه‌ها افزایش می‌یابد. همچنین در این شکل مشاهده می‌شود که اندازه متوسط دانه برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۵۰۰ °C تا ۷۰۰ °C در بازه ۲۰ تا ۵۰ نانومتر قرار می‌گیرند اما برای نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰ °C اندازه متوسط ذرات تا چند صد نانومتر نیز می‌رسد. این نتایج نشان می‌دهد که در دماهای بازپخت ۵۰۰ °C تا ۷۰۰ °C اندازه دانه کوچکتر از دوره تناوب ساختار مغناطیسی مشخصه فریت بیسموت می‌باشد و بنابراین می‌توانیم انتظار داشته باشیم که برای این نمونه‌ها خاصیت فرومغناطیسی ضعیف مشخصه فریت بیسموت را مشاهده کنیم. اما برای نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰ °C اندازه متوسط دانه خیلی بزرگتر از طول دوره تناوب اسپینی مشخصه BiFeO_3 است که می‌تواند نشان دهنده این موضوع باشد که در این نمونه اشباع مغناطیسی وجود نخواهد داشت. بررسی‌های بیشتر در بخش مطالعه خواص مغناطیسی انجام خواهد شد. اما آنچه از این تصاویر میکروسکوپ الکترونی دیده می‌شود این است که در دماهای بازپخت ۵۰۰ و ۶۰۰ °C دانه‌ها نسبتاً کوچک بوده ولی از نظر شکل و اندازه تقریباً یکنواخت می‌باشند. این یکنواختی در شکل و اندازه نانوذرات سنتز شده با افزایش دمای بازپخت به ۷۰۰ °C به وضوح کاهش می‌یابد. در این دمای بازپخت دیده می‌شود که برخی از ذرات با اتصال به یکدیگر شکل‌های کلوخه‌ای تشکیل داده‌اند در حالی که در جاهای دیگر ذرات به شکل دانه‌های مجزا وجود دارند. علاوه بر این در این دمای بازپخت دیده می‌شود که شکل و اندازه ذرات توزیع نسبتاً وسیعی دارند که این موضوع می‌تواند با بیشتر بودن میزان فازهای ثانویه در این نمونه ارتباط داشته باشد. از آنجا که وجود فازهای ثانویه در مرزهای نانوذرات موجب توقف رشد نانوذرات فریت بیسموت خالص در آن راستا می‌شود می‌توان کاهش اندازه متوسط دانه با رسیدن دمای بازپخت به ۷۰۰ °C را توجیه کرد. با افزایش دمای بازپخت تا ۸۰۰ °C با توجه به اینکه دمای ذوب فاز ثانویه غالب ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) کمتر از دمای بازپخت است، نانوذرات فریت بیسموت شروع به رشد کرده و دانه‌های بزرگتری را تشکیل می‌دهند. نتایج مربوط به اندازه دانه بدست

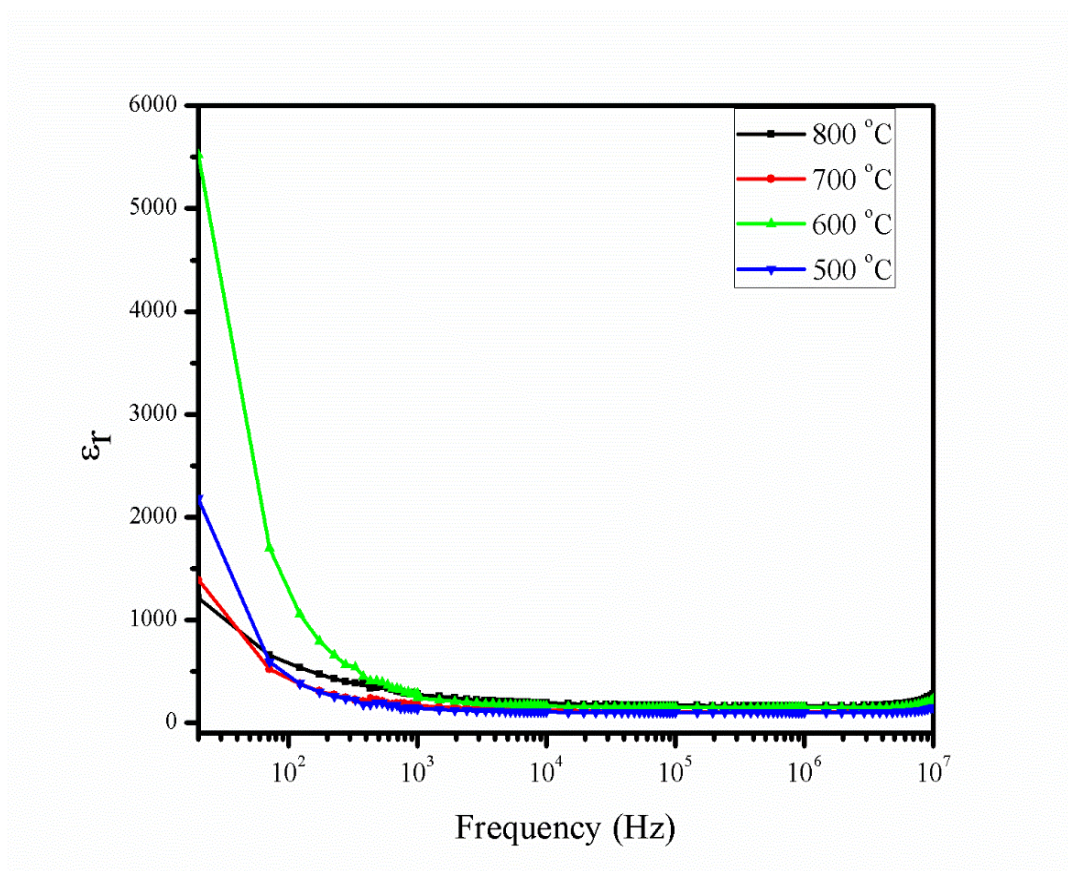
آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی با نتایج بدست آمده از الگوهای پراش XRD نمونه‌ها در توافق است به این صورت که با افزایش دمای بازپخت هم اندازه متوسط دانه و هم اندازه بلورک محاسبه شده برای نمونه‌های مختلف کاهش می‌یابد. با توجه به اندازه متوسط بلورک و اندازه متوسط دانه برای نمونه‌های مختلف می‌توان دید که برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۵۰۰ تا ۷۰۰ °C اندازه متوسط دانه با اندازه بلورک محاسبه شده از روش شرر قابل مقایسه می‌باشد که این نتیجه نشان می‌دهد برای این نمونه‌ها نانوذرات مشاهده شده در تصاویر میکروسکوپ الکترونی از یک یا دو نانو بلورک تشکیل شده‌اند در حالی که برای نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰ °C اندازه متوسط دانه خیلی بزرگتر از اندازه بلورک محاسبه شده از روش شرر برای این نمونه می‌باشد که این امر نشان می‌دهد که نانوذرات از تعداد خیلی بیشتری از نانو بلورک‌ها در مقایسه با نمونه‌های بازپخت شده در دماهای کمتر، تشکیل شده است.

۴-۳-۳- بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص دی‌الکتریکی نانوذرات فریت بیسموت

به منظور بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص دی‌الکتریکی نانوذرات فریت بیسموت تهیه شده به روش سل-ژل با استفاده از روش امپدانس سنجی ظرفیت خازنی و اتلاف دی‌الکتریکی قرص تهیه شده از نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف بدست آمد. برای این بررسی با استفاده از مقدار بسیار کمی چسب PVA (به اندازه یک تا دو قطره) حدود ۱/۵ گرم از پودر فریت بیسموت تهیه شده در دماهای بازپخت مختلف مرطوب شد. برای توزیع یکنواخت رطوبت در تمام پودر، پس از اضافه کردن چسب PVA به پودر در یک بوته چینی، پودر حاوی چسب آنقدر همزده شد تا رطوبت به طور یکنواخت به همه جای پودر برسد. پس از آن پودر مرطوب شده به یک قالب استوانه‌ای با قطر ۱۱ میلی‌متر منتقل شد و با استفاده از پرس هیدرولیک برای مدت ۲۰ ثانیه تحت فشار ۱۰ تن قرار گرفت. بعد از خروج قرص از قالب برای حذف چسب از پودر نمونه، قرص تهیه شده برای مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰ °C حرارت داده شد. پس از این مرحله بر روی هر دو طرف قرص بازپخت شده لایه‌ای از جنس طلا به ضخامت ۲۰۰ نانومتر، به عنوان

لایه‌های فوقانی و تحتانی خازن مسطح، لایه نشانی شد و به عنوان اتصال الکتریکی به هر سمت قرص لایه نشانی شده یک رشته سیم مسی بوسیله چسب نقره متصل شد.

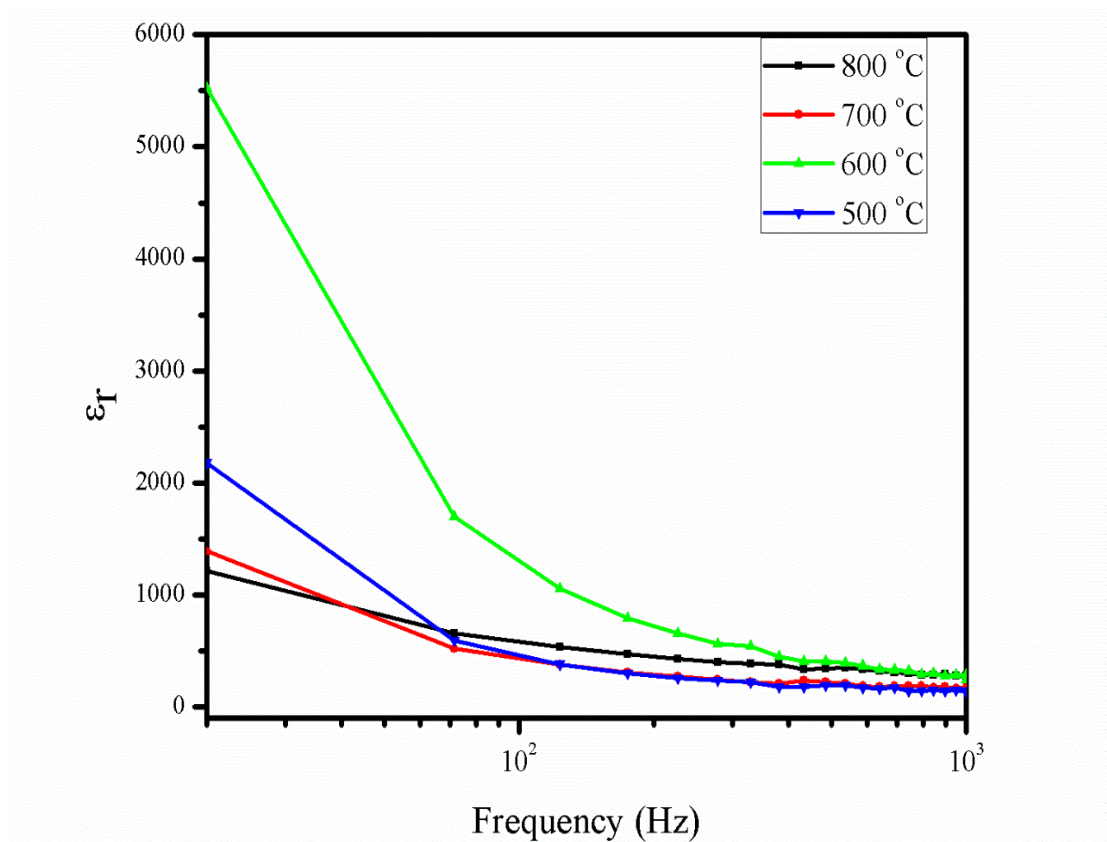
با استفاده از روش امپدانس سنجی ظرفیت خازنی و اتلاف دی‌الکتریکی خازن‌های مسطح تهیه شده از نمونه‌های نانوذرات فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای مختلف در بازه وسیع Hz ۲۰ تا MHz ۱۰ بدست آمد. با استفاده از روابط ارائه شده در فصل قبل و داشتن سطح مقطع و ضخامت دی‌الکتریک وسط صفحات خازن تغییرات ثابت دی‌الکتریک نسبی نمونه‌ها بدست آمد. شکل ۴-۱۶ تغییرات ثابت دی‌الکتریکی نمونه‌های فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای مختلف را بر حسب تابعی از فرکانس منبع نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۶ تغییرات ثابت دی‌الکتریکی نانوذرات فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای مختلف.

در بازه بسامدهای کم، از آنجا که بارهای فضایی و حامل‌های آزاد موجود در سیستم تغییرات راستای میدان اعمالی را دنبال می‌کنند و در نتیجه ثابت دی‌الکتریک با تغییر بسامد تغییر می‌کند. اما در بسامدهای زیاد به دلیل لختی، بارهای فضایی نمی‌توانند تغییرات راستای میدان اعمالی که با سرعت بالا انجام می‌شود را دنبال کنند و بنابراین در این بسامدها، ثابت دی‌الکتریک از بسامد مستقل بوده و به یک مقدار ثابت میل می‌کند [۵۰].

در بسامدهای پایین، موثرترین عامل در تغییرات ثابت دی‌الکتریک بارهای فضایی و حامل‌های آزاد، مانند تهی‌جای اکسیژن، موجود در سیستم می‌باشند [۲۴]. همانطور که در شکل ۴-۱۶ مشاهده می‌شود، با افزایش دمای بازپخت یک کاهش در ثابت دی‌الکتریک نانوذرات فریت بیسموت مشاهده می‌شود، به جز نمونه بازپخت شده در دمای 600°C که بزرگترین ثابت دی‌الکتریک را دارا می‌باشد. این نتایج می‌تواند نشان دهنده کاهش نقایص باردار و بارهای فضایی مثل تهی‌جای اکسیژن در نانوذرات فریت بیسموت با افزایش دمای بازپخت نمونه‌ها باشد. افزایش ثابت دی‌الکتریک با افزایش دمای بازپخت از 500°C به 600°C می‌تواند با کاهش مقدار ناخالصی و فازهای ثانویه در این نمونه همراه باشد. با توجه به اینکه نتایج پراش پرتو ایکس تهیه شده از نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت از 500°C به 600°C میزان فازهای ناخالصی و ثانویه کاهش پیدا می‌کند می‌توان انتظار داشت که تراکم یون‌های آهن با حالت اکسایش $+2$ (Fe^{+2}) که در نمونه بازپخت شده در دمای 500°C فازهای ثانویه را تشکیل می‌دادند، با افزایش دمای بازپخت و کاهش تراکم فازهای ثانویه در نمونه‌های فریت بیسموت خالص افزایش یافته و موجب افزایش تهی‌جای اکسیژن و در نتیجه افزایش ثابت دی‌الکتریک در بسامدهای پایین بشوند. شکل ۴-۱۷ تغییرات ثابت دی‌الکتریکی نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف را در بازه فرکانس‌های کم (فرکانس $> 1000\text{ Hz}$) نشان می‌دهد.

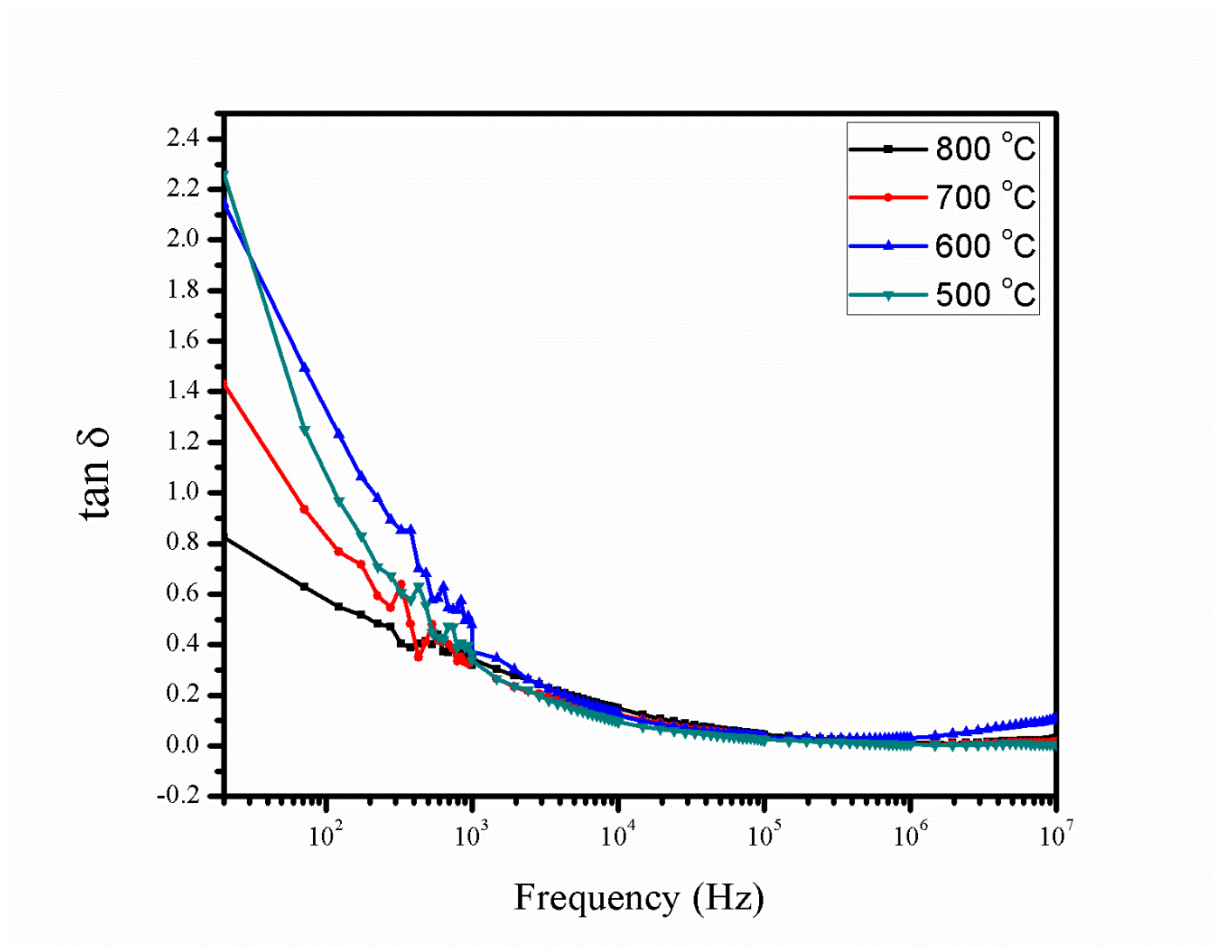


شکل ۴-۱۷ تغییرات ثابت دی الکتریکی نانوذرات فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای مختلف در بازه فرکانس‌های پایین.

در شکل ۴-۱۷ دیده می‌شود، نمونه بازپخت شده در دمای ۶۰۰ °C بیشترین تغییرات ثابت دی الکتریک را دارا می‌باشد و همانطور که قبلاً بیان شد، در محدوده فرکانس‌های کم بارهای فضایی بیشترین سهم را در تغییرات ثابت دی الکتریکی نمونه دارند. این نتایج از این امر حکایت دارند که این نمونه بیشترین مقدار بارهای فضایی را دارا می‌باشد که می‌تواند منجر به وجود جریان نشتی بزرگ در این نمونه بشود. اما به همین صورت دیده می‌شود که نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰ °C کمترین تغییرات ثابت دی الکتریک را با افزایش بسامد دارا می‌باشد و این امر نوید کاهش شدید نقایص باردار مانند تهی جاهای اکسیژن در این نمونه را می‌دهند.

تغییرات اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌های فريت بیسموت بازپخت شده در دماهای مختلف در بازه

فرکانسی ۲۰ Hz تا ۱۰ MHz در شکل ۴-۱۸ نشان داده شده است.



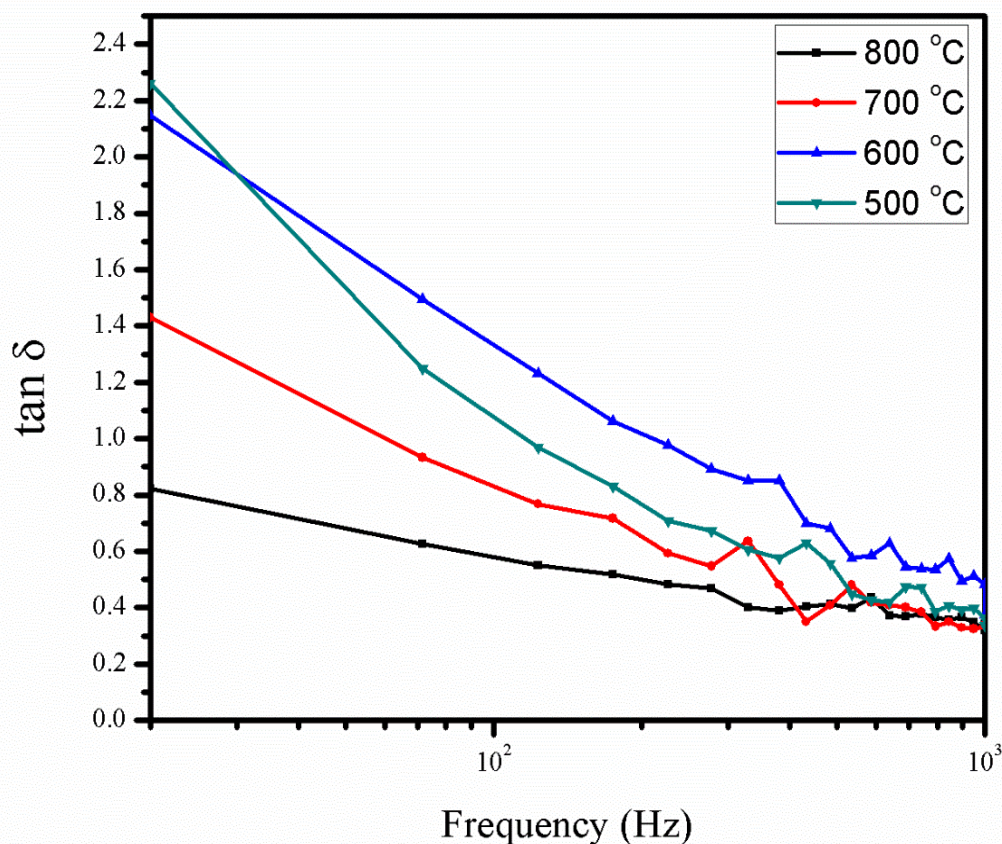
شکل ۴-۱۸ نمودار تغییرات اتلاف دی‌الکتریک نانوذرات فريت بیسموت بازپخت شده در دماهای مختلف بر حسب بسامد.

شکل کلی این نمودار همانند نمودار ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها می‌باشد، یعنی در فرکانس‌های کم

بیشترین مقدار را دارد و با افزایش بسامد مقدار اتلاف کاهش می‌یابد. شکل ۴-۱۹ تغییرات اتلاف

دی‌الکتریک نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف را در بازه فرکانس‌های کم (بسامد > ۱۰۰۰ Hz)

نمایش می‌دهد.

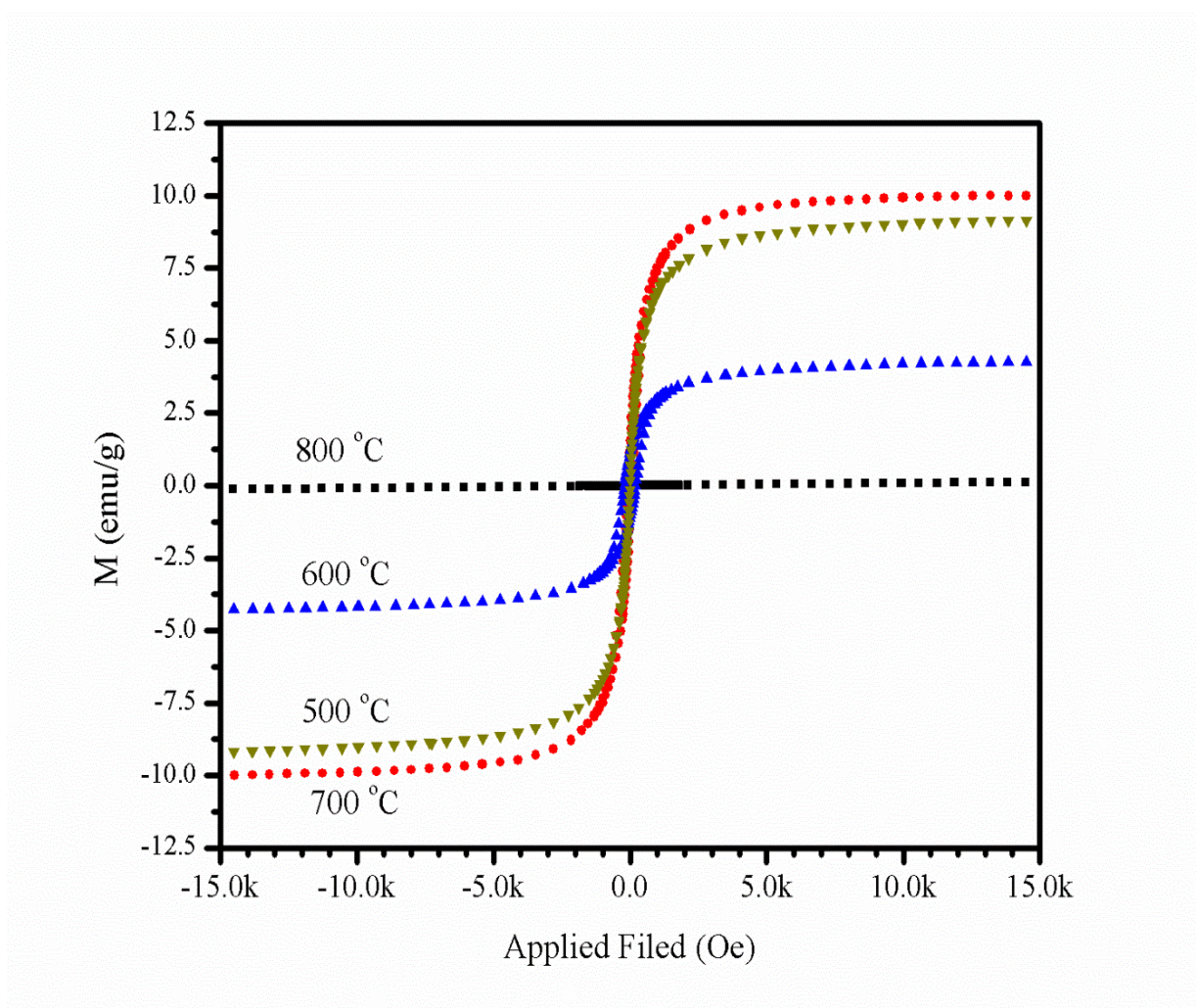


شکل ۴-۱۹ تغییرات اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌های فریت بیسموت بازیخت شده در دماهای مختلف در بازه فرکانس‌های پایین.

در این شکل دیده می‌شود که نمونه بازیخت شده در دمای ۸۰۰ °C کمترین اتلاف دی‌الکتریک را دارا می‌باشد. این نتیجه با نتایج مربوط به الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌ها که بیشترین خلوص را برای نمونه بازیخت شده در این دما نشان می‌داد و نیز با نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی که نشان می‌داد این نمونه دارای اندازه دانه می‌باشد همخوانی دارد که نمونه مناسبی جهت کاربردهای فروالکتریکی می‌باشد. در حالت کلی انتظار داریم نمونه‌ای که نقایص شبکه‌ای بیشتری دارد اتلاف دی‌الکتریکی بیشتری داشته باشد.

۴-۳-۴ - مطالعه اثر دمای بازپخت بر ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت

به منظور بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت، حلقه‌های پسماند مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت در بازه میدان مغناطیسی اعمالی -15 KOe تا $+15 \text{ KOe}$ ، بوسیله مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی در دمای اتاق تهیه شد. شکل ۴-۲۰ در زیر نمودار حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌های فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد.

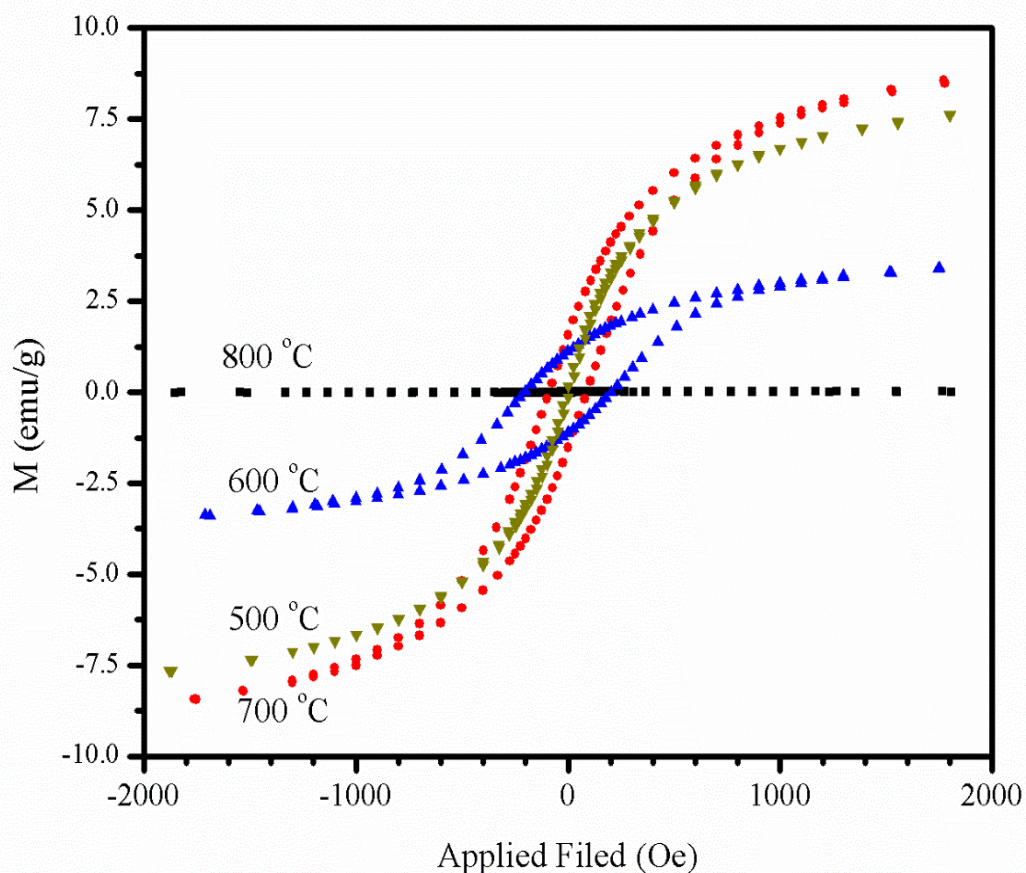


شکل ۴-۲۰ حلقه‌های پسماند مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت تهیه شده در دماهای بازپخت مختلف.

در این شکل دیده می‌شود که نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۵۰۰ تا ۷۰۰ °C همگی به مغناطش اشباع رسیده‌اند در حالی که نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰ °C از خود یک رابطه خطی بین مغناطش نمونه و میدان مغناطیسی اعمالی به نمونه نشان می‌دهد.

همانطور که از نمودار شکل ۴-۲۰ دیده می‌شود، مغناطش اشباع نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۵۰۰ تا ۷۰۰ °C با میزان فاز ثانویه که در الگوی پراش هر یک از نمونه‌ها مشاهده می‌شود همخوانی دارد. نمونه بازپخت شده در دمای ۷۰۰ °C بیشترین مقدار فاز ثانویه و به همین صورت بزرگترین مقدار مغناطش اشباع را دارا می‌باشد و نمونه بازپخت شده در دمای ۶۰۰ °C که کمترین مقدار فاز ثانویه را دارد، کمترین مقدار مغناطش اشباع را نیز از خود نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از این است که علاوه بر اندازه دانه، مقدار فازهای ثانویه مانند فازهای مغناطیسی نیز تاثیر قابل توجهی بر خواص و ویژگی‌های مغناطیسی نانو ذرات سنتز شده دارند. در نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰ °C همانطور که از الگوی پراش پرتوی ایکس این نمونه دیده می‌شود، در این نمونه فاز فریت بیسموت تقریباً خالص تولید شده است. علاوه بر این با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی (FESEM) که اندازه متوسط دانه در این نمونه را خیلی بزرگتر از دوره تناوب ساختار اسپینی چرخشی مشخصه فریت بیسموت (۶۲ nm) نشان می‌دهند، می‌توان انتظار داشت که این نمونه از خود خاصیت مغناطیسی فریت بیسموت در حالت کپه‌ای را نشان بدهد. با توجه به حلقه پسماند مغناطیسی بدست آمده برای این نمونه مشاهده می‌شود که همانطور که از نتایج بررسی الگوهای XRD و تصاویر FESEM نمونه‌ها انتظار می‌رود در بازه اندازه گیری شده دارای مغناطش اشباع نبوده و مغناطش این نمونه با افزایش میدان مغناطیسی اعمالی به صورت خطی افزایش می‌یابد.

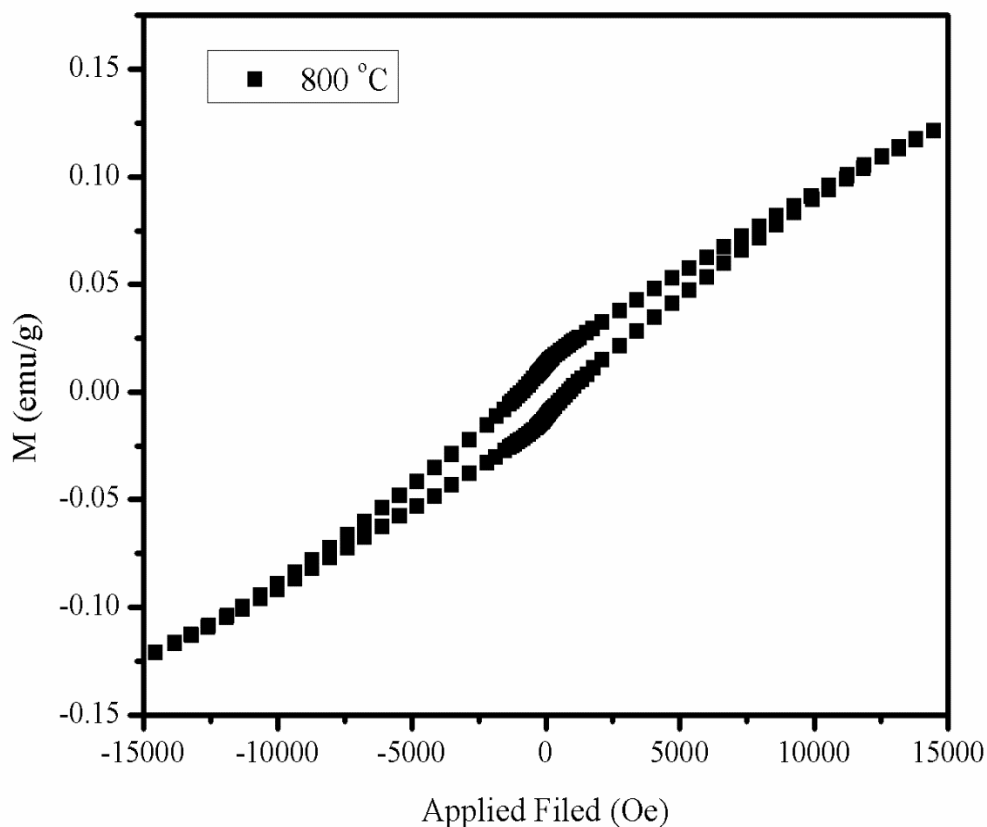
شکل ۴-۲۱ حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌های فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای مختلف را در بازه میدان‌های مغناطیسی اعمالی کوچک (کمتر از ۲ KOe) نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲۱ نمودار حلقه پسماند مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت در بازه میدان‌های کوچک.

با توجه به نتایج الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه‌ها، وجود فازهای ناخالصی مغناطیسی مانند $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ در نمونه‌های فریت بیسموت دارای فاز ثانویه، می‌تواند از جمله دلایل وجود مغناطش اشباع بالا در این نمونه‌ها به ویژه نمونه بازپخت شده در دمای 700°C باشد.

شکل ۴-۲۲ نمودار حلقه پسماند نمونه فریت بیسموت بازپخت شده در دمای 800°C را در بازه میدان‌های -15 KOe تا $+15\text{ KOe}$ نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲۲ نمودار حلقه پسماند مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت بازپخت شده در دمای ۸۰۰ °C.

همانطور که در شکل ۴-۲۲ مشاهده می‌شود نمودار حلقه پسماند مغناطیسی مربوط به این نانوذرات، مغناطش باقیمانده کم و میدان وادارندگی کوچکی از خود نشان می‌دهند. این گونه حلقه پسماند قبلاً نیز توسط محققان دیگر برای نانوذرات فریت بیسموت خالص گزارش شده است که دلیل به اشباع نرسیدن این حلقه‌های پسماند، افزایش اندازه دانه به بیشتر از طول دوره تناوب ساختار اسپینی چرخشی فریت بیسموت عنوان شده است. مشاهده می‌شود که این نمونه نیز یک رفتار فرومغناطیس ضعیف را از خود نشان می‌دهد و رفتار آمیخته‌ای از پارا و فرو را نشان می‌دهد که این رفتار فرومغناطیس ممکن است به دلیل غیر خنثیایی گشتاورهای پاد موازی کج شده باشد. برای مثال در مرجع [۶۶] گزارش شده است

که با افزایش اندازه دانه از ۱۴ تا ۲۴۵ نانومتر، مغناطش بیشینه نمونه از حدود ۱/۵ به کمتر از ۰/۱ emu/g رسیده است.

جدول ۴-۴ در زیر مشخصات مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت سنتز شده در دماهای بازپخت مختلف را به طور خلاصه نشان می‌دهد. برای جلوگیری از تاثیر عدم تقارن نمودارها حول مبدا مختصات، برای محاسبه هر پارامتر، مجموع مقادیر قدر مطلق هر پارامتر در دو سوی محورهای محاسبه و بر دو تقسیم شد.

جدول ۴-۴ مشخصات مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت تهیه شده در دماهای بازپخت مختلف.

مغناطش اشباع (emu/g)	مغناطش باقیمانده (emu/g)	میدان وادارندگی (Oe)	دمای بازپخت (°C)
۹/۱۲	۰/۱۵۲	۷۳۵	۵۰۰
۴/۲۸	۱/۱۱۵	۲۰۴	۶۰۰
۹/۹۷	۱/۵۴۲	۸۹	۷۰۰
-----	۰/۰۱۲	۸۷۸	۸۰۰

۴-۴ - مطالعه اثر جانشانی عناصر نیکل و منیزیم بر خواص نانوذرات

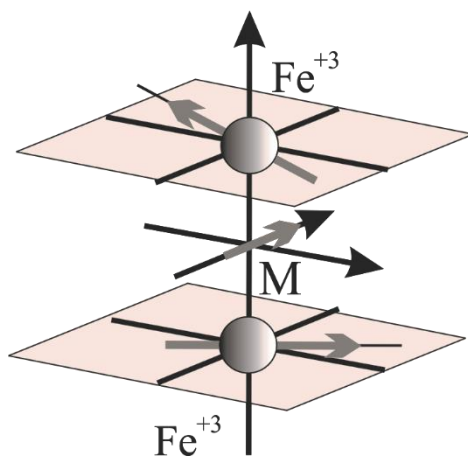
فریت بیسموت

در بخش‌های قبل ما موفق شدیم با بهینه کردن شرایط سنتز، فاز تقریباً خالص فریت بیسموت را سنتز کنیم که نتیجه این سنتز تولید ذراتی با اندازه متوسط ذره بزرگتر از دوره تناوب ساختار اسپینی چرخشی مشخصه فریت بیسموت (۶۲ nm) بود. بررسی ویژگی‌های مغناطیسی ذرات تهیه شده نشان

دادند که مطابق انتظاری که داشتیم، ذرات فریت بیسموت با اندازه دانه بزرگتر از ۶۲ نانومتر در بازه میدان‌های اندازه گیری شده به مغناطش اشباع نمی‌رسند که این امر نتیجه ساختار اسپینی چرخشی در این ماده است. ذکر این نقطه نیز قابل اهمیت است که یکی از مشکلات اساسی که مانع از کاربردهای صنعتی و تکنولوژیکی این ماده می‌شود، مغناطش نسبتاً ضعیف این ماده می‌باشد که به طور غیر مستقیم منجر به وجود جفت شدگی ضعیف بین نظم‌های الکتریکی و مغناطیسی در ساختارهای فریت بیسموت می‌شود [۶۷].

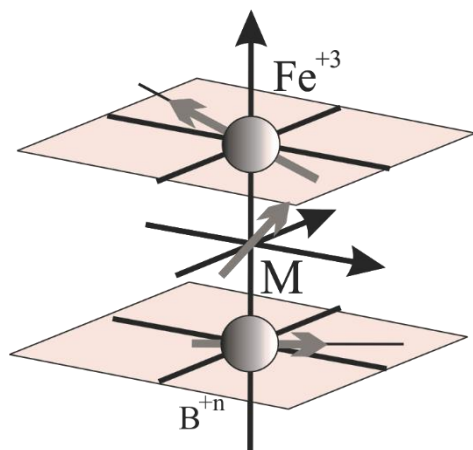
بنابر نتایج تحقیقات ارائه شده توسط محققان مختلف، راه‌های مختلفی برای بهبود خواص مغناطیسی و افزایش مغناطش در این ماده وجود دارد و تحقیقات گسترده‌ای در طول چند سال گذشته برای رسیدن به این هدف انجام شده است. از آنجا که یکی از مهمترین دلایل ناچیز بودن مغناطش باقیمانده در این ماده، بویژه در حالت کپه‌ای، وجود نظم اسپینی چرخشی در ساختار بلوری این ماده می‌باشد [۶۱، ۶۲]، یکی از راه کارهای موثر برای بهبود ویژگی‌های مغناطیسی این ماده و افزایش مغناطش باقیمانده، توقف این نظم اسپینی چرخشی به هر نحو ممکن می‌باشد. برای این امر دو راه اساسی وجود دارد، یکی اینکه اندازه دانه در ساختارهای مختلف فریت بیسموت به کمتر از دوره تناوب این نظم اسپینی کاهش یابد [۶۸]. دیگری ایجاد اختلال در این نظم بلند برد مغناطیسی به صورت غیر مستقیم به وسیله ایجاد تنش در ساختار بلوری ماده و یا ایجاد اختلال موضعی در خود نظم اسپینی به صورت مستقیم می‌باشد. ایجاد اختلال به صورت غیر مستقیم بوسیله ایجاد تنش در ساختار بلوری ماده به این معنی می‌باشد که اگر ما بتوانیم به هر نحوی یک تنش در ساختار بلوری ماده ایجاد کنیم، (برای مثال با استفاده از یون‌های با شعاع متفاوت در ساختار BFO و یا استفاده از زیر لایه‌های مناسب با ثابت‌های شبکه متفاوت نسبت به فریت بیسموت) در واقع از لحاظ نظری خواهیم توانست موجب ایجاد اختلال و در نتیجه توقف نظم چرخشی اسپینی در ماده شده و در نهایت موجب افزایش مغناطش باقیمانده در ماده بشویم. منشاء

ایجاد اختلال مستقیم در ساختار چرخشی اسپینی در واقع از مساوی بودن گشتاور مغناطیسی یون‌های آهن در زیر شبکه‌های مجاور پاد فرومغناطیس در ساختار ماده الهام می‌گیرد. هر یک از گشتاورهای مغناطیسی کوچک که ساختار چرخشی اسپینی را تشکیل می‌دهند، از برآیند دو گشتاور مغناطیسی یون‌های آهن که به صورت جزئی از حالت پاد فرومغناطیس ایده‌آل منحرف شده‌اند بوجود آمده‌اند. بنابراین اگر یکی از گشتاورهای مغناطیسی مربوط به یکی از یون‌های آهن در زیر شبکه‌های مغناطیسی را با یک گشتاور مغناطیسی دیگر که از نظر اندازه با گشتاور مغناطیسی یون آهن متفاوت است جایگزین کنیم، گشتاور مغناطیسی برآیند این دو زیر شبکه پاد فرومغناطیس از نظر اندازه و جهت تفاوت خواهد کرد و این عمل منجر به مختل شدن نظم چرخشی اسپینی در ساختار فریت بیسموت می‌شود. شکل ۴-۲۳ نمایی از دو زیر شبکه پاد فرومغناطیس که دو یون آهن در مرکز هر یک از آنها قرار دارند را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲۳ ساختار و چیدمان مغناطیسی دو زیر شبکه پاد فرومغناطیس در ساختار فریت بیسموت خالص. با جانشانی هر یک از دو کاتیون در مراکز زیر شبکه‌های پاد فرومغناطیس با یک کاتیون دیگر با گشتاور مغناطیسی متفاوت نسبت به Fe^{+3} می‌توانیم این نظم را به صورت موضعی بر هم زده و یک

اختلال ایجاد کنیم. شکل ۴-۲۴ طرح واره‌ای از چنین تغییری را نشان می‌دهد و در این شکل دیده می‌شود که تغییر یک کاتیون می‌تواند منجر به ایجاد تغییر در مغناطش نمونه بشود.



شکل ۴-۲۴ طرح واره تاثیر جانشانی یک یون با گشتاور مغناطیسی متفاوت نسبت به یون Fe^{+3} بر گشتاور مغناطیسی برآیند دو زیر شبکه پاد فرومغناطیس.

در این شکل مشخص است که با جانشانی یونی با گشتاور مغناطیسی متفاوت، هم اندازه و هم راستای گشتاور مغناطیسی برآیند در دو زیر شبکه پاد فرومغناطیس مجاور تغییر کرده و در نتیجه نظم اسپینی در ساختار فریت بیسموت مختل می‌شود. از لحاظ نظری، برای ایجاد این اختلال می‌توانیم از جانشانی یک کاتیون مغناطیسی غیر از Fe^{+3} و یا حتی یک کاتیون غیر مغناطیسی استفاده کنیم چرا که آنچه برای ما اهمیت دارد تفاوت گشتاور مغناطیسی یون جانشانی شده با یون آهن اولیه است.

در بخش‌های گذشته ما با بهینه کردن شرایط خشک سازی و بازپخت نمونه‌های فریت بیسموت موفق به تولید فاز تقریباً خالص فریت بیسموت شدیم. اما همانطور که قبلاً نشان داده شد نمونه‌های فریت بیسموتی که به صورت خالص تهیه شده بودند دارای مغناطش اشباع نبودند. در این بخش ما به منظور بهبود خاصیت مغناطیسی نمونه‌های فریت بیسموت سعی کردیم با جانشانی عناصر نیکل و منیزیم اثر آلیش هر یک از این عناصر را به صورت انفرادی و در ادامه اثر آلیش همزمان عناصر نیکل و منیزیم را

بر خواص ساختاری، ریخت شناسی، اپتیکی، دی الکتریکی و مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت مورد مطالعه و بررسی قرار بدهیم. در ادامه این بخش ما به توضیح فرآیند تهیه محلول برای سنتز نانو ذرات فریت بیسموت خالص و آلائیده با نیکل و/یا منیزیم پرداخته و در انتها نتایج بررسی های انجام شده روی این نانو ذرات را ارائه خواهیم کرد.

۴-۴-۱- فرآیند تهیه محلول برای سنتز نانو ذرات فریت بیسموت آلائیده با نیکل و منیزیم

روش سنتز محلول برای تهیه پودرهای فریت بیسموت مانند مراحل قبل به روش سل-ژل بود با این تفاوت که برای جانشانی هر یک از عناصر نیکل و منیزیم نسبت مولی معین از منبع مورد استفاده برای آهن با مقادیر مناسب از منابع مطلوب نیکل و منیزیم جایگزین شد.

برای تهیه محلول فریت بیسموت خالص مقادیر مولی مناسب از نیتрат های فلزی آهن و بیسموت با نسبت یک به یک به ترتیب در حلال ۲-متوکسی اتانول حل شدند و مانند مراحل قبل از محلول اسید استیک با نسبت مولی یک به یک نسبت به نیترات بیسموت، برای کمک به حل بهتر نیترات بیسموت استفاده شد. سپس با افزودن مقادیر مناسب از محلول آمونیاک ۲۵ درصد و ۲-متوکسی اتانول PH محلول و غلظت نهایی کاتیون های فلزی به ترتیب در حدود ۱ و ۰/۳ mol/l تنظیم شد و مانند مرحله قبل از اسید سیتریک با نسبت مولی ۱ به ۱ نسبت به کاتیون های فلزی به عنوان عامل کمپلکس کننده استفاده شد. در ادامه محلول تهیه شده در حمام روغن در دمای °C ۱۲۰ خشک سازی و برای مدت ۴ ساعت در دمای °C ۸۰۰ در کوره تحت بازپخت قرار گرفت. پس از خروج از کوره مراحل آسیاب کاری و آماده سازی نمونه مانند نمونه های پیشین انجام شد.

برای تهیه نمونه های فریت بیسموت آلائیده با نیکل و منیزیم فرآیند سنتز همانند مراحل ارائه شده در بالا تکرار شد و تنها تفاوت این بود که برای هر یک از نمونه های آلائیده مقادیر مولی مناسب از

ماده مورد نظر برای آرایش با مقدار مولی متناظر از منبع کاتیون آهن جایگزین شدند. برای نمونه در تهیه محلول مورد نظر با آرایش نیکل به جای نسبت یک به یک که قبلاً استفاده شد، نسبت کاتیون‌های آهن به بیسموت به ۰/۹۵ به ۱ تغییر کرد و نیکل با نسبت مولی ۰/۰۵ به ۱ نسبت به بیسموت به محلول اضافه گردید. روابط مورد استفاده برای تهیه محلول ۵ درصد آلاییده فریت بیسموت به شکل ذیل می‌باشند:

$$gr_{(Bi)} = V_{(ml)} \times M_{(Bi(\frac{gr}{mol}))} \times \frac{0.3 \text{ mol}}{1000 \text{ ml}} \quad (۱-۴)$$

$$gr_{(Fe)} = V_{(ml)} \times M_{(Fe(\frac{gr}{mol}))} \times \frac{0.95 \times 0.3 \text{ mol}}{1000 \text{ ml}} \quad (۲-۴)$$

$$gr_{(Ni)} = V_{(ml)} \times M_{(Ni(\frac{gr}{mol}))} \times \frac{0.05 \times 0.3 \text{ mol}}{1000 \text{ ml}} \quad (۳-۴)$$

که در این روابط V حجم نهایی محلول، M جرم مولی ماده مورد استفاده و gr جرم مورد نیاز از ماده مورد استفاده برای تهیه محلول می‌باشد. در این روابط مشخص است که غلظت نهایی کاتیون‌های فلزی 0.3 mol/lit تنظیم شده است و 0.05 مولی از غلظت آهن با نیکل جایگزین شده است. پس از توزین مقادیر مورد نظر از منابع کاتیونی مورد استفاده بقیه مراحل سنتز مانند مورد تهیه محلول فریت بیسموت خالص ادامه پیدا کرد. برای تهیه محلول فریت بیسموت آلاییده با منیزیم نیز به روش بالا عمل شد و مقادیر دقیق برای تهیه محلول بدست آمد. به همین ترتیب با استفاده از روش مشابه با آنچه بیان شد برای تهیه محلول فریت بیسموت با آرایش همزمان هر دو عنصر نیکل و منیزیم استفاده شد و فریت بیسموت آلاییده با این دو عنصر با نسبت مولی $0.05 : 0.05 : 0.9$ به ترتیب برای نیکل، منیزیم، آهن و بیسموت تهیه شد. نام گذاری و رابطه شیمیایی هر یک از نمونه‌های سنتز شده در جدول ۴-۵ آورده شده است.

جدول ۴-۵ نام و مشخصات نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلاییده با نیکل و منیزیم.

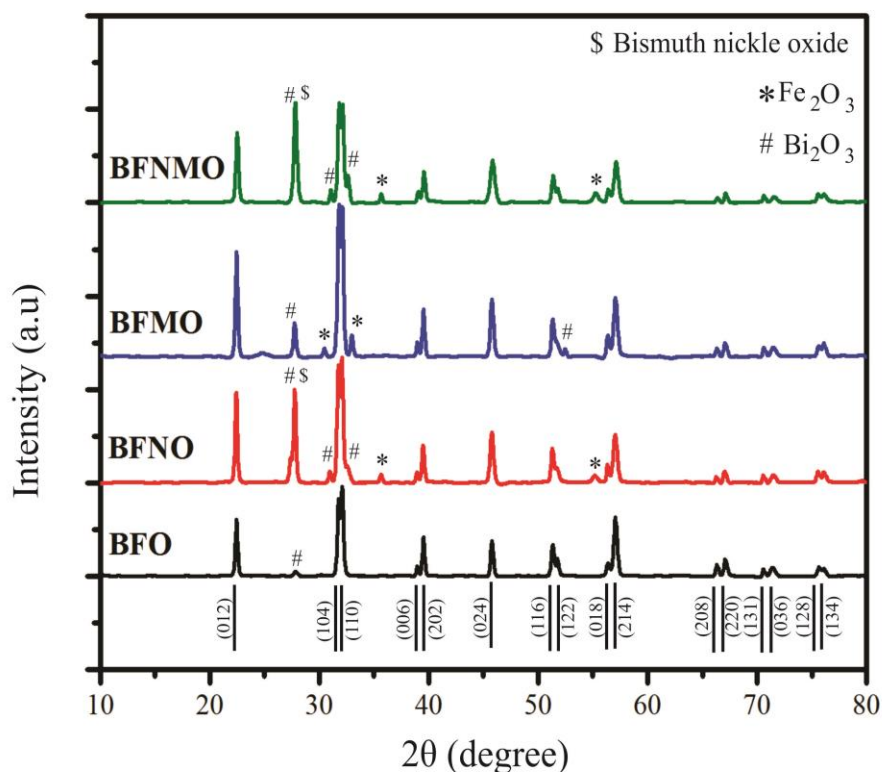
رابطه شیمیایی	نام نمونه	نمونه
BiFeO_3	BFO	فریت بیسموت خالص
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$	BFNO	آلاییده با نیکل
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$	BFMO	آلاییده با منیزیم
$\text{BiFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$	BFNMO	آلاییده با نیکل و منیزیم

در ادامه پس از تهیه محلول‌ها، تمام محلول‌ها در شرایط مشابه در حمام روغن خشک سازی شده و پس از آسیاب کاری برای مدت ۴ ساعت در دمای 800°C بازپخت گردیدند. سپس پودرهای تهیه شده در مرحله قبل آسیاب شده و برای بررسی‌های ساختاری، اپتیکی، دی‌الکتریکی و مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفتند.

۴-۴-۲- مطالعه اثر آلایش نیکل و منیزیم بر خواص ساختاری نانوذرات فریت بیسموت

به منظور مطالعه اثر آلایش عناصر نیکل و منیزیم بر خواص ساختاری نانو ذرات فریت بیسموت، پودر های تهیه شده از نمونه‌ها مورد آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD) قرار گرفت. شکل ۴-۲۵ الگوهای XRD تهیه شده از نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلاییده را در بازه 10° تا 80° نشان می‌دهد.

در این شکل دیده می‌شود که در تمام نمونه‌ها فاز غالب فاز فریت بیسموت با ساختار لوزی رخ و گروه فضایی $R3c$ می‌باشد. همانطور که از شکل ۴-۲۵ مشخص است نمونه فریت بیسموت بدون آلایش تقریباً دارای فاز خالص است اما با جانشانی هر یک از عناصر نیکل و/یا منیزیم در جایگاه‌های آهن، مقدار فازهای ثانویه در الگوهای پراش افزایش می‌یابد.



شکل ۴-۲۵ الگوهای XRD تهیه شده از نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلائیده.

وجود فازهای ثانویه در فرآیند سنتز فریت بیسموت امری رایج است که از اصلی‌ترین دلایل آن می‌توان به طبیعت فرار بیسموت در دماهای بالا اشاره کرد [۲۴، ۴۳، ۶۹]. بیشتر قله‌های فاز ثانویه که در الگوهای پراش نمونه‌ها مشاهده می‌شود مربوط به فاز با فراوانی بیسموت است (Bi_2O_3). وجود فاز ثانویه اکسید بیسموت این احتمال را تقویت می‌کند که تمام اتم‌های جانشانی شده در ساختار فریت بیسموت طبق انتظار ما در جایگاه‌های آهن قرار نگرفته باشند و بعضاً در جایگاه‌های یون‌های بیسموت جانشانی شده باشند. این احتمال در مورد نمونه آلائیده با منیزیم که نسبت به دو نمونه دیگر مقدار بیشتری فاز با فراوانی بیسموت دارد محتمل‌تر است. در اینجا ذکر این نکته نیز خالی از لطف نیست که گزارشات متفاوتی از جانشانی این عنصر در هر یک از جایگاه‌های آهن یا بیسموت توسط محققان مختلف ارائه شده

است [۷۰-۷۲] و این امر احتمال اینکه عناصر منتخب به خصوص منیزیم بعضاً در جایگاه یون‌های بیسموت نیز جانشانی شده باشند را تقویت می‌کند.

به منظور بررسی اثر این آلایش‌ها بر ویژگی‌های بلوری فریت بیسموت مانند ثابت‌های شبکه و کرنش با استفاده از داده‌های الگوهای XRD مشخصات بلوری این نمونه‌ها بدست آمد. برای محاسبه اندازه بلورک و میزان کرنش نمونه‌ها از رابطه ویلیامسون-هال^۱ استفاده شد:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.89 \lambda}{D} + 2\epsilon \sin \theta \quad (۴-۴)$$

که در این رابطه D اندازه بلورک، λ طول موج پرتوی ایکس، β پهنا در نصف بیشینه قله، ϵ کرنش و θ زاویه براگ مربوط به قله می‌باشد. نتایج محاسبات مربوط به داده‌های بدست آمده از الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه‌ها، در جدول ۴-۶ نمایش داده شده است.

جدول ۴-۶ مشخصات بلوری استخراج شده از الگوهای XRD.

محتوای Fe ₂ O ₃ (%)	درصد فاز BFO (%)	ضریب تلورانس (t)	کرنش $10^{-4} (\pm \gamma)$	اندازه بلورک (nm)	ثابت شبکه (c) (nm)	ثابت شبکه (a) (nm)	نمونه
-----	۹۹	۰٫۸۴۰۲	۸٫۸	۳۴٫۴۹	۱۳٫۸۴۶	۵٫۵۷۰	BFO
۲٫۲۲۳	۷۷٫۵	۰٫۸۳۹۳	۱۶٫۳	۳۷٫۵۷	۱۳٫۸۲۹	۵٫۵۷۶	BFNO
-----	۸۹٫۶	۰٫۸۳۸۷	۳۲٫۰	۴۴٫۷۲	۱۳٫۸۴۳	۵٫۵۶۹	BFMO
۳٫۶۹۷	۷۲٫۸	۰٫۸۳۷۷	۳۲٫۵	۴۰٫۱۹	۱۳٫۸۱۰	۵٫۵۶۴	BFNMO

از داده‌های نمایش داده شده در جدول ۴-۶ مشاهده می‌شود که اندازه بلورک و کرنش در تمام نمونه‌های آلائیده بیشتر از نمونه فریت بیسموت خالص می‌باشند. به طور بارز کرنش در نمونه آلائیده با

^۱ Williamson-Hall

منیزیم به وضوح افزایش چشم گیری نسبت به نمونه خالص و نمونه آلائیده با نیکل دارد که دلیل این امر می تواند در این نکته نهفته باشد که یون منیزیم (Mg^{+2}) با شعاع یونی $0.72 \text{ \AA}$ خیلی بزرگتر از یون آهن (Fe^{+3}) با شعاع یونی $0.645 \text{ \AA}$ بوده و اختلاف آن با یون آهن به مراتب بیشتر از اختلاف یون نیکل (Ni^{+2}) با شعاع یونی $0.69 \text{ \AA}$ با یون آهن می باشد. برای نمونه آلائیده با نیکل از جدول ۴-۶ مشاهده می شود که ثابت شبکه a نسبت به نمونه فریت بیسموت خالص اندکی افزایش داشته است در حالی که ثابت شبکه c از خود کاهش نشان می دهد. در بین گزارشات ارائه شده توسط محققان نیز اختلاف هایی وجود دارد، برای مثال در یک تحقیق انجام شده [۲۱] گزارش شده است که با آرایش نیکل در جایگاه های آهن، هر دو ثابت شبکه a و c افزایش می یابند اما در مطالعه نظری که به بررسی اثر جانشانی نیکل بر خواص فریت بیسموت پرداخته است [۴۲] مشاهده شده است که با آرایش نیکل در ساختار فریت بیسموت، هر دو ثابت شبکه a و c کاهش می یابند. این محققان ادعا کرده اند که در فرآیند جانشانی یون های نیکل در جایگاه های آهن در ساختار پروسکایت فریت بیسموت، به منظور حفظ خنثی ای بار یون های نیکل که با حالت اکسایش +۲ در سیستم جانشین می شوند در حقیقت به جای یون های آهنی که با حالت اکسایش +۲ ($0.74 \text{ \AA}$) در ساختار فریت بیسموت وجود دارند قرار می گیرند. این کاهش نسبی شعاع یونی نیکل +۲ و آهن +۲ موجب کاهش اندازه ثابت شبکه در نمونه های فریت بیسموت آلائیده با نیکل می شود. از سوی دیگر با مقایسه ثابت های شبکه هر دو نمونه BFMO و BFNMO با نمونه فریت بیسموت خالص مشاهده می شود که در هر دوی این نمونه ها ثابت های شبکه a و c نسبت به نمونه خالص کاهش می یابند. جانشانی جزئی یون های منیزیم (Mg^{+2}) با شعاع یونی $0.72 \text{ \AA}$ به جای یون های بیسموت (Bi^{+3}) با شعاع $1.03 \text{ \AA}$ می تواند دلیل این کاهش ثابت های شبکه در نمونه های حاوی منیزیم باشد. این فرضیه با حضور فاز ثانویه با فراوانی بیسموت (Bi_2O_3) در این نمونه ها توافق دارد. گزارشاتی که از جانشانی عنصر منیزیم به جای هر یک از عناصر آهن [۷۰، ۷۱] و بیسموت [۷۲] وجود دارد فرضیه بالا را تقویت می کنند.

برای بررسی دقیق‌تر اثر این آلاینش‌ها بر ساختار بلوری فریت بیسموت، با استفاده از رابطه گلدشمیت^۱ ضریب تلورانس ساختار پروسکایت نمونه‌ها محاسبه شد که نتایج این محاسبات در جدول ۴-۶ آورده شده است. رابطه گلدشمیت برای یک پروسکایت ساده به شکل ذیل می‌باشد [۲۵]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} \quad (۵-۴)$$

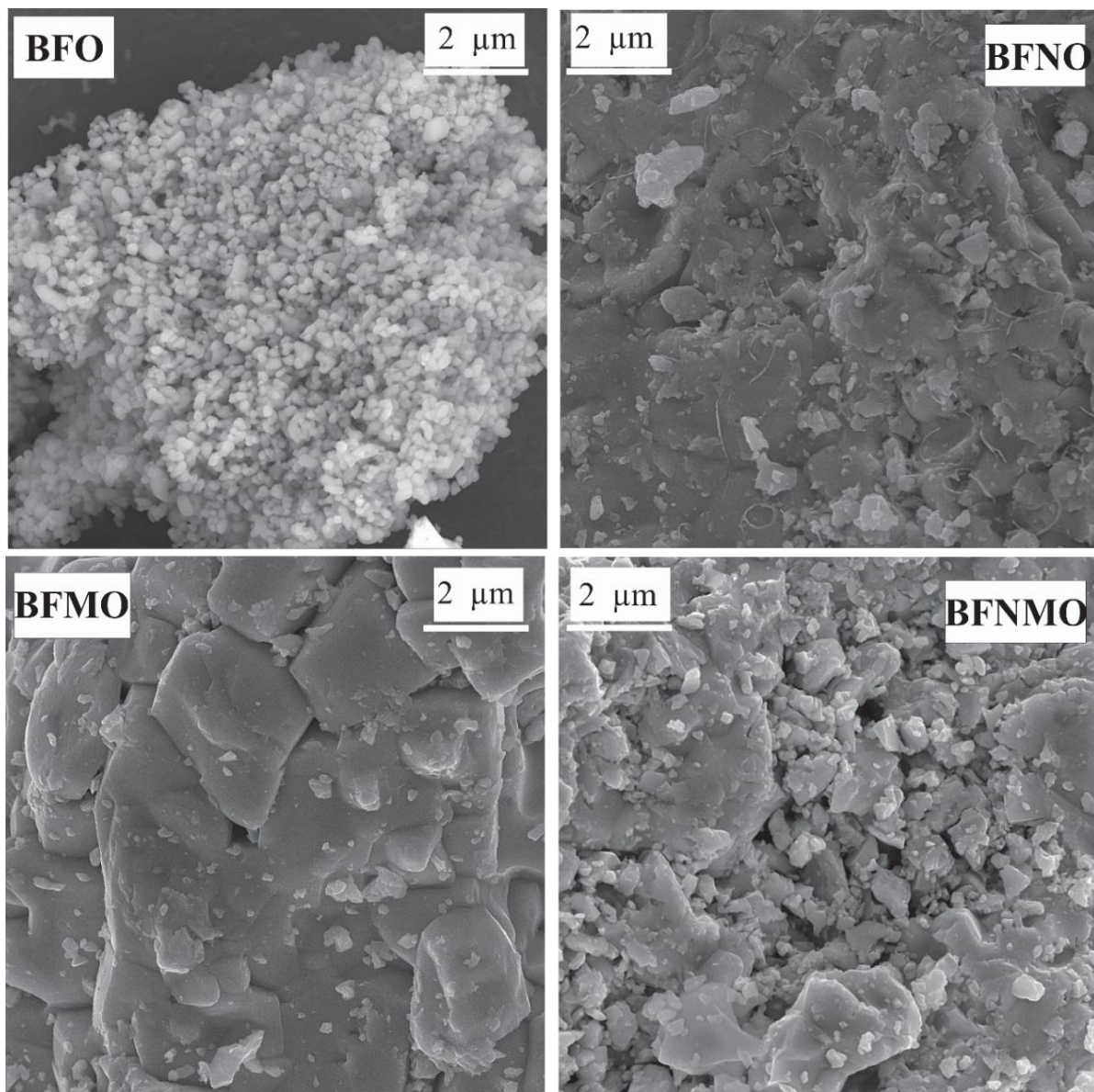
که در این رابطه r_A ، r_B و r_O به ترتیب شعاع یونی هریک از یون‌های A، B و O در ساختار ABO_3 پروسکایت می‌باشند. برای فریت بیسموت خالص و آلاییده با نیکل و منیزیوم این رابطه به شکل زیر تبدیل می‌شود که در آن X و Y به ترتیب درصد نیکل و منیزیوم جانشانی شده در ساختار می‌باشند:

$$t = \frac{r_{Bi} + r_O}{\sqrt{2} ([1 - x - y]r_{Fe} + x r_{Ni} + y r_{Mg} + r_O)} \quad (۶-۴)$$

برای یک پروسکایت ایده‌آل با ساختار مکعبی مقدار ضریب تلورانس نزدیک ۱ می‌باشد [۵۷]. با توجه به مقادیر ضریب تلورانس محاسبه شده برای نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلاینش یافته در جدول ۴-۶ مشاهده می‌شود که با جانشانی عناصر نیکل و منیزیوم در ساختار فریت بیسموت، فاصله ضریب تلورانس از ضریب تلورانس پروسکایت ایده‌آل (۱)، نسبت به نمونه بدون آلاینش افزایش یافته که این نتیجه نشان دهنده افزایش اعوجاج در ساختار در نتیجه جانشانی یون‌های نیکل و منیزیوم در فریت بیسموت می‌باشد.

به منظور بررسی اثر آلاینش بر ریخت شناسی و اندازه دانه ذرات فریت بیسموت از پودر تهیه شده از نمونه بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی تصویر برداری شد. شکل ۴-۲۶ تصاویر FESEM تهیه شده از نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلاییده را در مقیاس ۲ میکرومتر نشان می‌دهد.

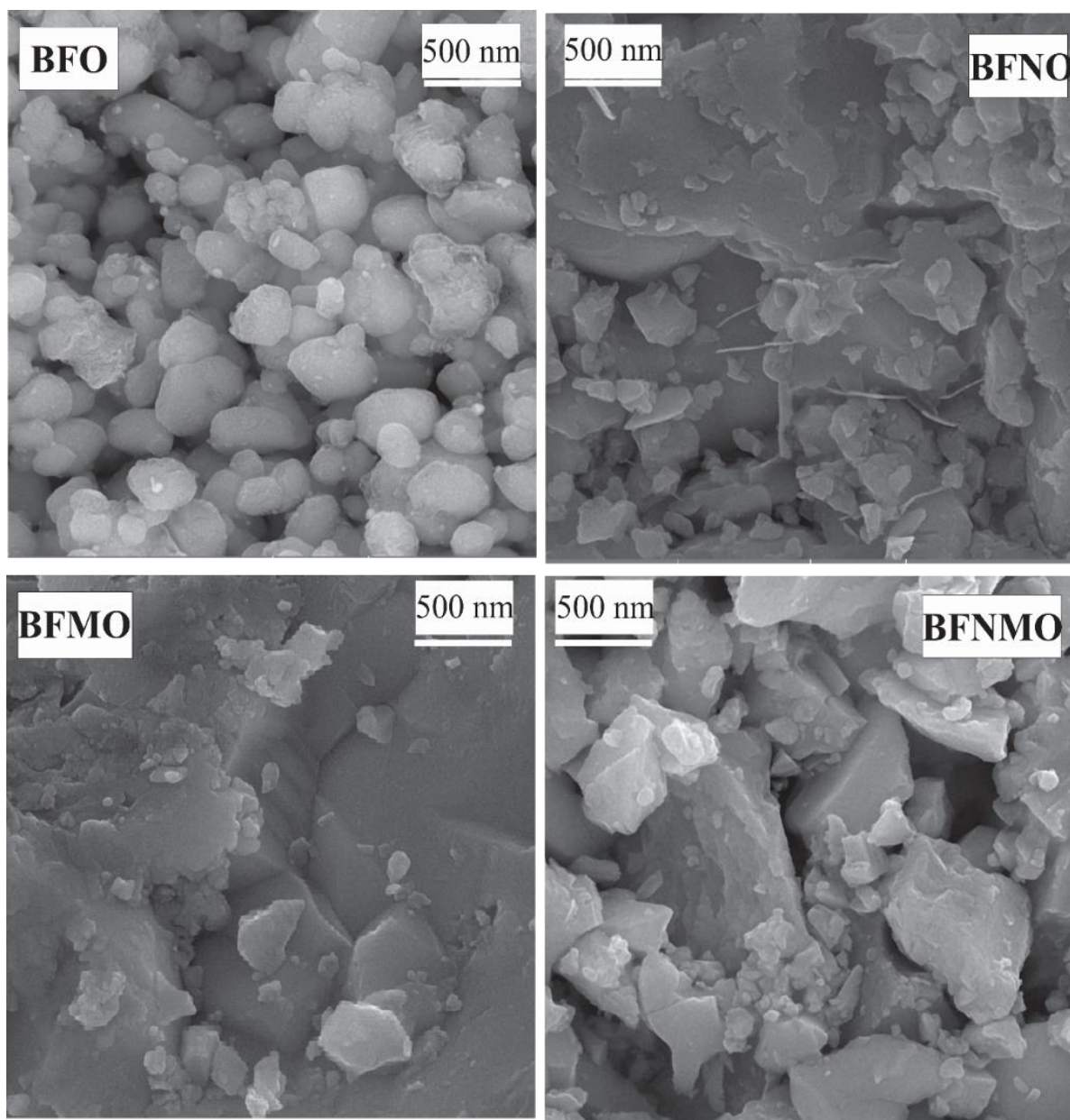
^۱ Goldschmidt



شکل ۴-۲۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی تهیه شده از نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلاییده.

در این تصاویر مشخص است که در نمونه فریت بیسموت خالص ذرات از نظر شکل و اندازه خیلی به هم نزدیک‌تر هستند در حالی که در نمونه‌های آلاییده شکل و اندازه ذرات توزیع گسترده‌ای دارد. در نمونه‌های آلاییده ذرات کوچک‌تر به هم چسبیده و تشکیل کلوخه‌هایی بزرگی را داده‌اند. توزیع شکل ذرات نیز در نمونه‌های آلاییده خیلی گسترده است به صورتی که در برخی مناطق دارای ذراتی به شکل

صفحه‌ای یا با توزیع اندازه خیلی وسیع مانند نمونه BFNMO می‌باشند. شکل ۴-۲۷ که در مقیاس ۵۰۰ نانومتر تهیه شده است، تغییرات ریخت شناسی و اندازه دانه را با جانشانی عناصر نیکل و منیزیم در ساختار فریت بیسموت بهتر نمایش می‌دهد.



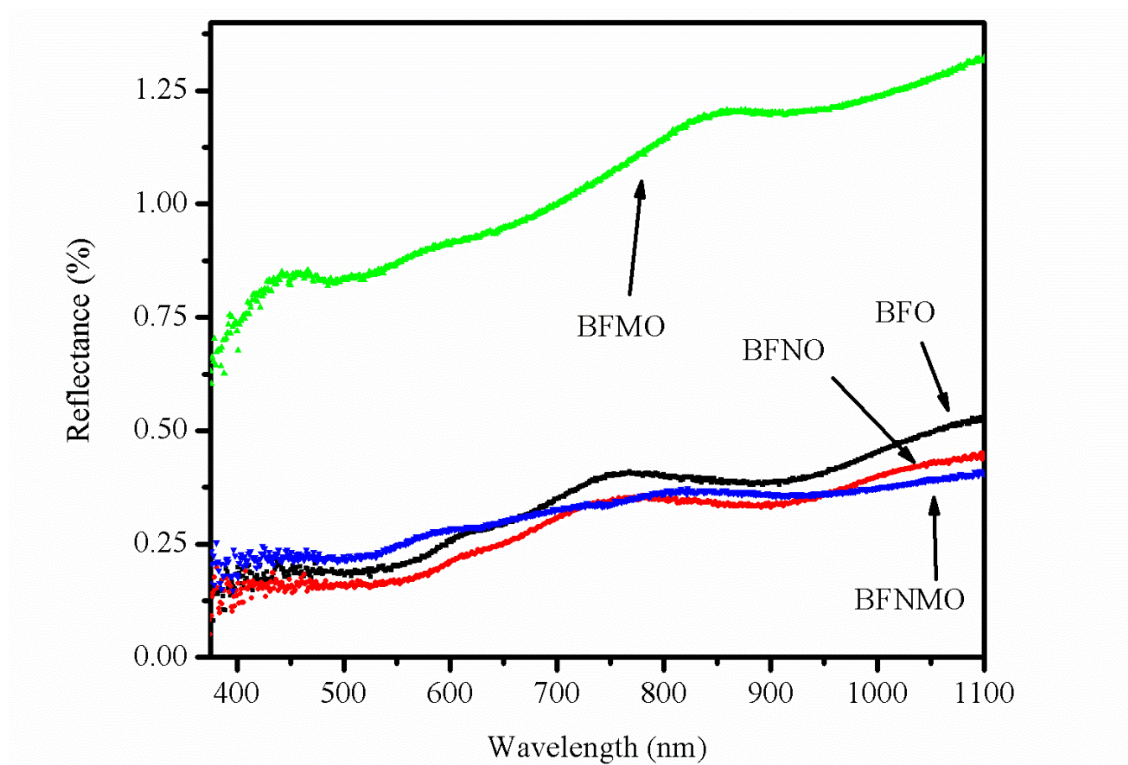
شکل ۴-۲۷ تصاویر FESEM تهیه شده از نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلائیده در مقیاس ۵۰۰ نانومتر.

وجود دانه‌های فازهای ثانویه در مرز دانه‌های فریت بیسموت منجر به توقف رشد دانه خالص می‌شود [۶۵]. اثر این امر در کاهش اندازه متوسط دانه که در نمونه‌های آلاییده نسبت به نمونه‌ی خالص اتفاق افتاده است در تصاویر FESEM به خوبی قابل مشاهده است. در نمونه BFNMO که میزان آلاینش بیشتر از بقیه نمونه‌ها می‌باشد، مشاهده می‌شود که توزیع اندازه دانه نیز گسترده‌تر و اندازه متوسط دانه کوچکتر از سایر نمونه‌ها می‌باشد که به صورت کلوخه در آمده اند. با توجه به تصاویر FESEM اندازه متوسط دانه در نمونه‌ی BFO حدود ۲۵۰ nm و برای نمونه‌های آلاییده در بازه ۵۰ تا ۱۰۰ nm بدست می‌آید.

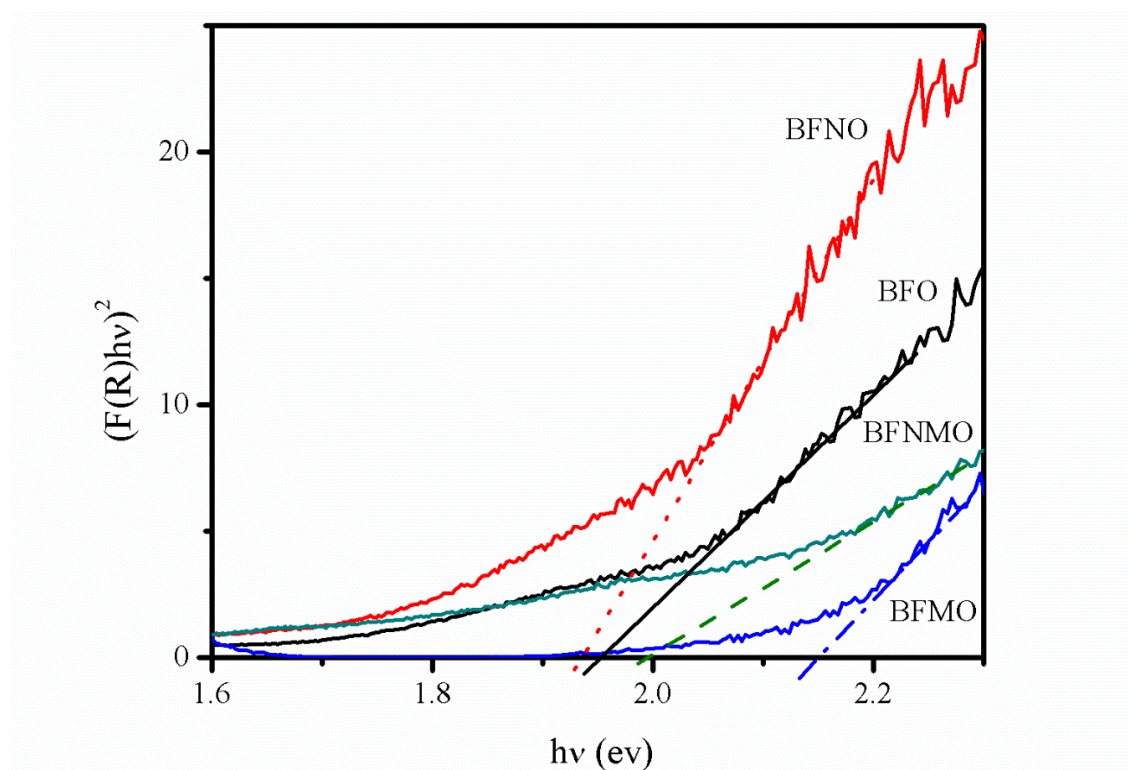
۴-۳-۴- بررسی اثر آلاینش نیکل و منیزیم بر خواص اپتیکی نانوذرات فریت بیسموت

در ادامه این بخش به مطالعه اثر جانشانی عناصر نیکل (Ni) و منیزیم (Mg) بر خواص اپتیکی و گاف نواری نانوذرات فریت بیسموت پرداخته شد. به منظور بررسی این خواص طیف بازتاب اپتیکی در بازه طول موجی ۴۰۰ nm تا ۱۱۰۰ nm از نمونه‌ها (قرص تهیه شده از آنها) بوسیله آنالیز UV-visible ثبت گردید. مراحل ساخت قرص از پودر نمونه‌ها با استفاده از چسب پلی وینیل الکل (PVA) در بخش‌های قبل توضیح داده شده است. طیف بازتاب تهیه شده از نمونه‌ها برحسب طول موج در شکل ۴-۲۸ نشان داده شده است.

با داشتن مقادیر بازتاب نمونه‌ها، با استفاده از تابع کوبلکا-مانک که در بخش‌های قبل معرفی شد، می‌توان با برون‌یابی بخش خطی نمودار $(F(R)h\nu)^2 - h\nu$ گاف نواری نمونه را بدست آورد [۴۱، ۷۳]. شکل ۴-۲۹ منحنی $(F(R)h\nu)^2 - h\nu$ را برای نمونه‌های BFO، BFNO، BFMO و BFNMO نمایش می‌دهد.



شکل ۴-۲۸ طیف‌های بازتاب تهیه شده از قرص‌های نمونه‌ها بوسیله آنالیز UV-visible.

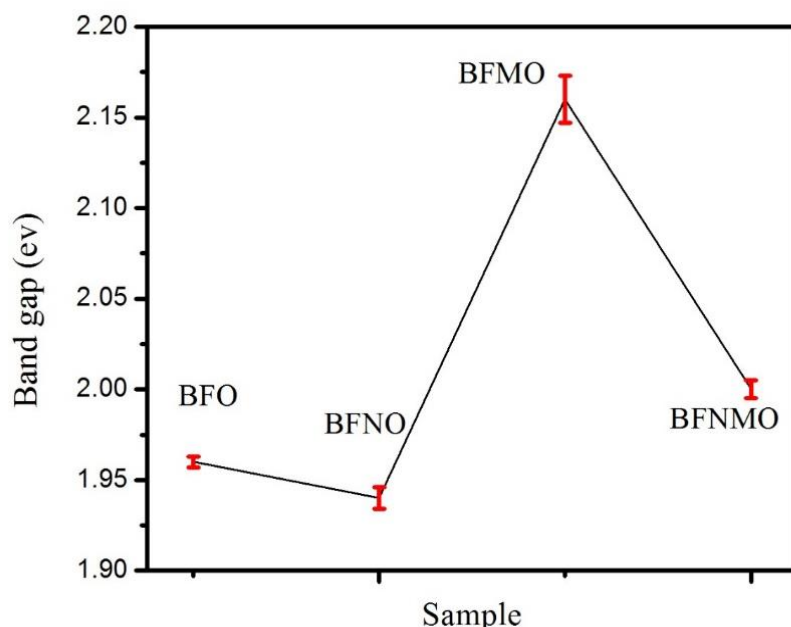


شکل ۴-۲۹ نمودارهای $(F(R)hv)^2 - hv$ برای نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلائید با نیکل و منیزیم.

مقادیر بدست آمده از روش فوق برای گاف نواری نمونه‌های BFO، BFNO، BFMO و BFNMO

به ترتیب برابر ۱٫۹۶، ۱٫۹۴، ۲٫۱۶ و ۲٫۰۰ eV می‌باشد. تغییرات گاف نواری با نمونه به همراه دقت مربوط

به محاسبه هر یک از گاف‌های نواری نمونه‌ها در شکل ۴-۳۰ نمایش داده شده است.



شکل ۴-۳۰ تغییرات گاف نواری نمونه‌ها به همراه دقت محاسبات.

مقادیر بدست آمده برای گاف نواری نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلائید، این نمونه‌ها را به

عنوان گزینه‌های مناسبی برای کاربردهای فتو ولتائی معرفی می‌کند. محققان مختلف برای نمونه‌های

فریت بیسموت خالص و آلائید گاف نواری را در بازه ۱٫۸ eV تا حدود ۲٫۸ eV گزارش کرده‌اند [۱۳-۲۰].

محققان مختلف گزارش کرده‌اند که جانشانی یون‌هایی مانند Mg^{+2} و Ni^{+2} موجب ایجاد تغییر در چگالی

حالت‌های الکترونی در فریت بیسموت می‌شود. برای مثال راجان^۱ [۴۲] که مقدار گاف نواری فریت

بیسموت آلائید با نیکل را برابر ۱٫۹ گزارش کرده است، مدعی شده است که، برهمکنش‌هایی که بین

^۱ Rajan

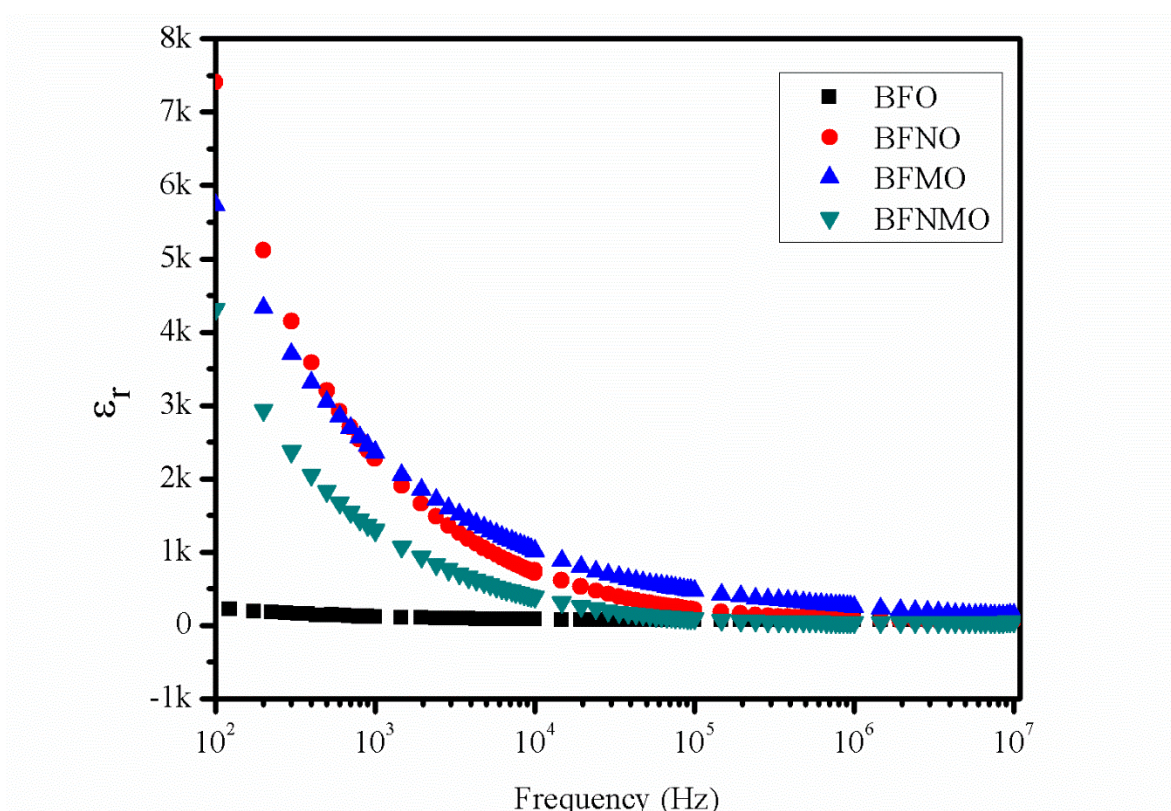
اوربیتال های 2p اتم اکسیژن و 3d نیکل اتفاق می افتد موجب تشکیل تعدادی تراز الکترونی اضافی در گاف نواری فریت بیسموت می شود. همینطور یانگ و همکارانش [۷۴] گزارش کرده اند که جانشانی یون های Mg^{+2} در جایگاه یون های آهن موجب می شود تقارن ساختاری R3c شکسته شده و چگالی حالت های فریت بیسموت تغییر کرده و تعدادی تراز الکترونی جدید در گاف نواری BFO ایجاد شود. از آنجا که در نمونه های آلایش یافته، مقدار فازهای ثانویه به طور قابل ملاحظه ای در مقایسه با نمونه بدون آلایش افزایش یافته است، در مقایسه گاف نواری نمونه های سنتز شده در این بخش نباید تاثیر این فازهای ثانویه نادیده گرفته بشود. وجود فازهای ثانویه مانند Bi_2O_3 که گاف نواری آن بزرگتر از گاف نواری فریت بیسموت است (2.5 eV تا 3.9 eV [۷۷-۷۵]) و یا فاز ثانویه Fe_2O_3 با گافی کوچکتر از BFO (1.7 eV تا 2 eV [۱۳، ۷۸]) موجب تغییر در گاف نواری نمونه ها می شود. این نظریه با جنس ناخالصی موجود در هر نمونه که در الگوهای XRD شناسایی شدند در توافق است. برای مثال نمونه BFMO که بیشترین محتوای فاز ثانویه اکسید بیسموت را دارا می باشد، بزرگترین گاف نواری را نیز دارد و نمونه BFNO که نسبت به نمونه BFO دارای اکسید آهن بیشتری است، گاف نواری کوچکتری نسبت به نمونه بدون آلایش دارد. تغییرات گاف نواری نمونه ها می تواند به تغییرات ایجاد شده در لبه جذب نمونه ها در نتیجه جانشانی عناصر نیکل و منیزیم و/یا وجود نقایص شبکه ای و فازهای ثانویه در نمونه ها مربوط باشد.

۴-۴-۴- بررسی اثر آلایش نیکل و منیزیم بر خواص دی الکتریکی نانوذرات فریت بیسموت

مانند قسمت های قبل به منظور مطالعه خواص دی الکتریکی نمونه ها از آنالیز امپدانس سنجی استفاده شد. برای این آنالیز با استفاده از قرص تهیه شده از پودر نمونه ها که بوسیله لایه طلا لایه نشانی شده و بوسیله چسب نقره اتصال الکتریکی به آن متصل شده بود، در بازه 10^2 Hz تا 10^7 Hz ظرفیت خازنی و اتلاف دی الکتریکی بدست آمد. با استفاده از ظرفیت خازن مسطح دایروی تهیه شده از نمونه ها، ثابت دی الکتریک نمونه ها در بازه بسامد 100 Hz تا 10 MHz بدست آمد که روابط مربوط به این

محاسبات در قسمت‌های قبل ارائه شده است. به طور خلاصه ظرفیت یک خازن تخت با رابطه (۳-۶) به ثابت دی‌الکتریک بین صفحات خازن مربوط می‌شود.

ثابت دی‌الکتریک نسبی نمونه‌ها (ϵ_r) بر حسب بسامد در شکل ۴-۳۱ نمایش داده شده است. رابطه (۳-۷) بین ثابت دی‌الکتریک یک ماده دی‌الکتریک (ϵ) و گذردهی الکتریکی خلاء ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$) وجود دارد:



شکل ۴-۳۱ ثابت دی‌الکتریک نسبی نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلیاژ یافته.

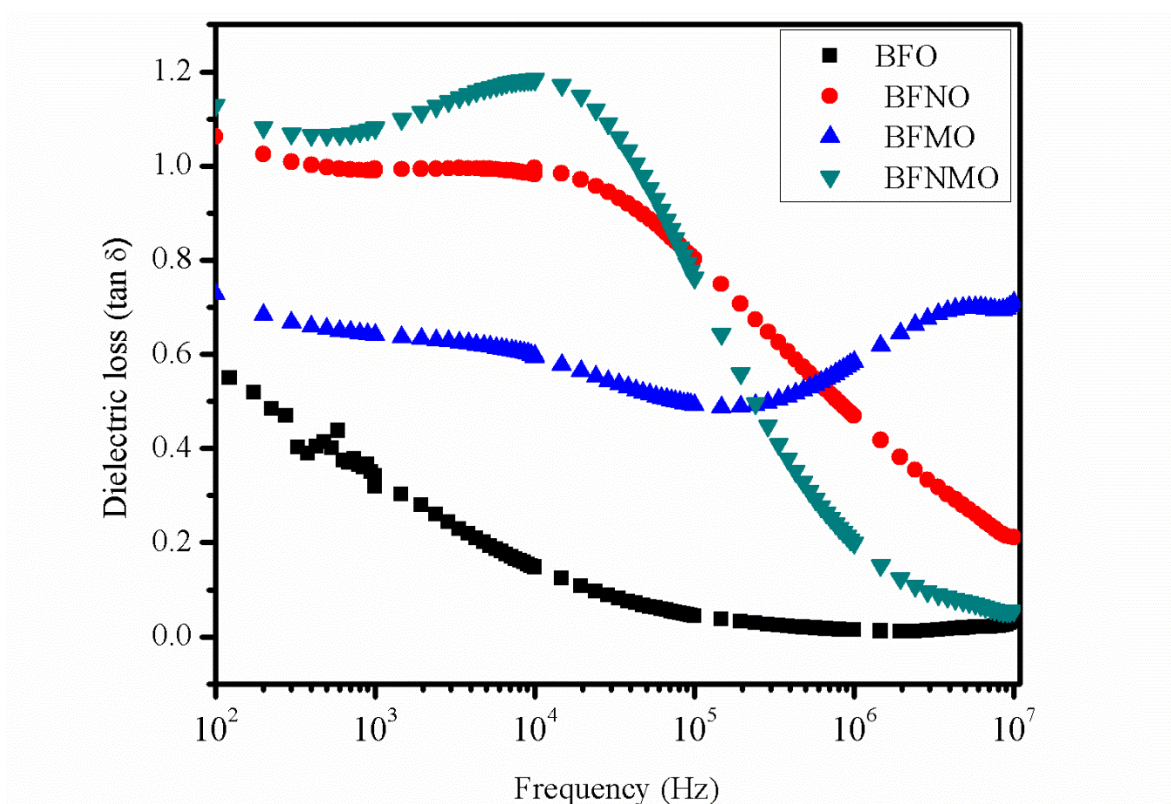
در نمودار ثابت دی‌الکتریک تمام نمونه‌ها یک رفتار دی‌الکتریک عادی مشاهده می‌شود، در بسامدهای کم بیشینه است و با افزایش بسامد مقدار ثابت دی‌الکتریک کاهش می‌یابد و در بسامدهای خیلی زیاد به یک مقدار ثابت میل می‌کند. در بسامدهای پایین بارهای فضایی می‌توانند تغییرات راستای میدان الکتریکی اعمالی را دنبال کنند اما با افزایش بسامد به دلیل لختی، بارها نمی‌توانند تغییرات میدان

را دنبال کنند و ثابت دی‌الکتریک با افزایش بسامد کاهش می‌یابد و در نهایت در فرکانس‌های بالا به یک مقدار ثابت می‌رسد [۵۰].

در بازه بسامدهای کم، مرزهای دانه‌ها و نقایص باردار مانند تهی جاهای اکسیژن نقش اصلی را در ثابت دی‌الکتریک ایفا می‌کنند در حالی که در بسامدهای زیاد این دانه‌های رسانا در نمونه هستند که بیشترین تاثیر را دارند [۲۴]. بر طبق نظریه بار فضایی، اتم‌های جانمایی شده در مرز دانه‌ها تراکم خیلی بیشتری نسبت به فضایی داخلی دانه‌ها دارند [۲۵]. بنابراین وجود یون‌های بیشتر اتم‌های جایگزیده (Ni^{+2} و Mg^{+2}) در مرز دانه‌ها، منجر به تراکم نقایص باردار مانند تهی جاهای اکسیژن در این مناطق به منظور حفظ خنثی‌ای بار الکتریکی خواهد شد. این حجم تراکم نقایص باردار مانند تهی جاهای اکسیژن همراه با وجود دانه‌های رسانای فازهای ثانویه در نمونه‌های آلاینش یافته دلیل افزایش ثابت دی‌الکتریک در این نمونه‌ها در بازه فرکانس‌های کم در مقایسه با فریت بیسموت بدون آلاینش هستند. چنین افزایشی در ثابت دی‌الکتریک فریت بیسموت آلاینش یافته با منیزیم توسط دیگر محققان نیز گزارش شده است [۷۹]. در تحقیقی که این گروه انجام داده‌اند، گزارش شده است که جانمایی ۵٪ منیزیم در جایگاه‌های آهن در LBFO موجب شده است که ثابت دی‌الکتریک که برای نمونه LBFO در فرکانس 10^3 Hz حدود ۱۰۰ بوده است برای نمونه آلاینش یافته با منیزیم (LBFO5) در همین بسامد به حدود ۱۸۰۰۰ برسد. این افزایش شدید در ثابت دی‌الکتریک به افزایش نقایص باردار مانند تهی جاهای اکسیژن در سیستم در نتیجه جانمایی Mg^{+2} در جایگاه‌های Fe مربوط شده است. همین توجه به صورت دیگری در تحقیقی که محققان دیگری انجام دادند به کار رفته است [۲۵]. در این مقاله گزارش شده است که با جانمایی ۱۰٪ از یون Ti^{+4} در جایگاه یون‌های Fe^{+3} ثابت دی‌الکتریک فریت بیسموت از حدود ۳۰۰ برای نمونه بدون آلاینش به حدود ۱۰۰ در نمونه آلائیده با Ti کاهش یافته است. این محققان دلیل این کاهش ثابت دی‌الکتریک را کاهش تهی جاهای اکسیژن در نتیجه جانمایی یون چهار ظرفیتی Ti در جایگاه‌های یون

سه ظرفیتی Fe عنوان کرده‌اند. در تحقیقی که در این رساله انجام شده است ثابت دی‌الکتریک نمونه‌های BFO، BFNO، BFMO و BFNMO در بسامد 10^2 Hz به ترتیب برابر ۱۱۰، ۲۲۷۰، ۲۳۶۰ و ۱۳۰۰ بدست آمد.

شکل ۴-۳۲ نمودار اتلاف دی‌الکتریک، $\tan \delta$ ، بر حسب فرکانس را برای نمونه‌های فریت بیسموت بدون آلاینش و فریت بیسموت آلاینده نشان می‌دهد.



شکل ۴-۳۲ نمودار اتلاف دی‌الکتریک برای نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلاینده.

انرژی پراکندگی^۱ که از دو قطبی‌های خارج از صفحه ناشی می‌شود نشانه‌ای از وقوع پدیده واهلش دی‌الکتریکی^۲ است که برای هر دی‌الکتریک در بسامد خاصی اتفاق می‌افتد [۶۹]. قله‌های مشاهده شده

^۱ Dissipation energy

^۲ Dielectric relaxation phenomenon

در نمودار اتلاف دی‌الکتریک که در شکل ۴-۳۲ دیده می‌شوند می‌توانند مربوط به حامل‌های آزاد به تله افتاده بین تهی‌جا‌های اکسیژن باشند [۷۹، ۸۰]. در نمودار اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها دیده می‌شود که جانشانی عناصر نیکل و منیزیم در جایگاه‌های یون‌های آهن موجب شده است که بسامد واهلش در این نمونه‌ها نسبت به نمونه بدون آلایش افزایش پیدا کند. با استفاده از رابطه $\nu = \frac{1}{T}$ ، زمان واهلش ($T_{\max}$) برای نمونه‌های BFO، BFNO، BFMO و BFNMO به ترتیب برابر 1.138 ms ، 0.897 ms ، 1.694 ms و 0.859 ms بدست آمد. اینگونه کاهش زمان واهلش با انجام آلایش در ساختار فریت بیسموت قبلاً نیز گزارش شده است. برای مثال در مرجع [۸۱] گزارش شده است که زمان واهلش از 470 ms در فریت بیسموت خالص (BFO) به 0.139 ms در ترکیب $\text{Bi}_{0.99}\text{Y}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_3$ کاهش یافته است.

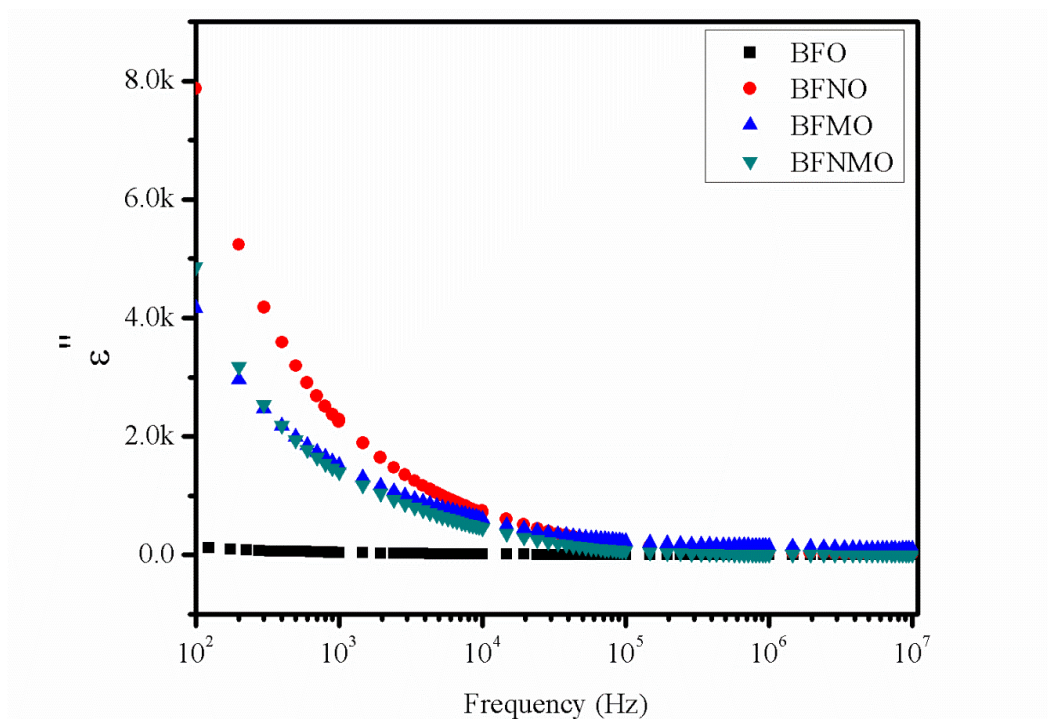
در حالت کلی، ثابت دی‌الکتریک نسبی به صورت یک عدد مختلط به شکل رابطه ۴-۱۳ نوشته می‌شود:

$$\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (4-7)$$

که در این نوشتار ε' که بخش حقیقی ثابت دی‌الکتریک است عموماً به عنوان ثابت دی‌الکتریک شناخته می‌شود و ε'' که بخش موهومی ثابت دی‌الکتریک است به پارامتر اتلاف در محیط دی‌الکتریک مربوط بوده و با رابطه ۴-۱۴ به $\tan \delta$ ارتباط پیدا می‌کند [۸۲]:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (4-8)$$

با استفاده از این رابطه بخش موهومی ثابت دی‌الکتریک برای نمونه‌های خالص و آلاییده محاسبه شده و نتیجه این محاسبات در شکل ۴-۳۳ نمایش داده شده است.



شکل ۴-۳۳ نمودار بخش موهومی ثابت دی‌الکتریک نمونه‌های فریت بیسموت بدون آلاینده و آلایده.

رسانندگی متناوب^۱ یک نمونه با رابطه ۴-۱۵ به بخش موهومی ثابت دی‌الکتریک مربوط می‌شود

: [۸۲, ۸۳]

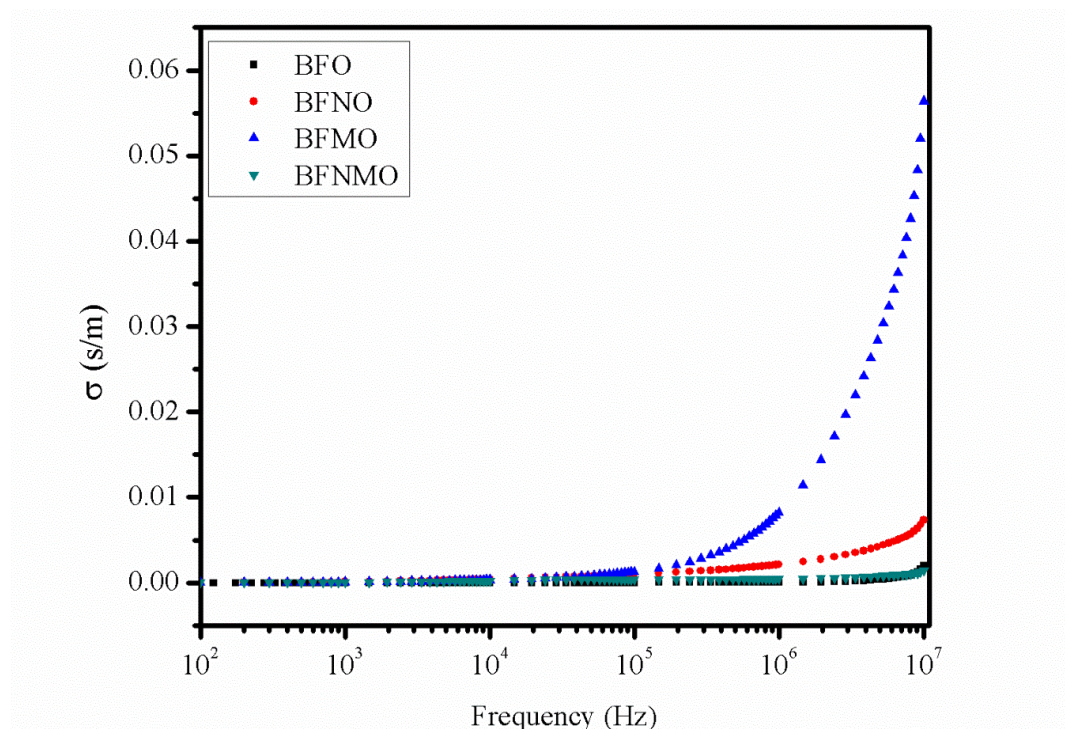
$$\sigma_{ac} = \varepsilon'' \varepsilon_0 \omega \quad (۹-۴)$$

که در این رابطه ω بسامد زاویه‌ای ($2\pi\nu$) میدان تناوبی اعمالی و σ_{ac} رسانندگی تناوبی ماده با یکای

زیمنس بر متر ($\frac{S}{m}$) می‌باشد. نمودار رسانندگی متناوب نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلایده در شکل

۴-۳۴ نمایش داده شده است.

^۱ ac conductivity

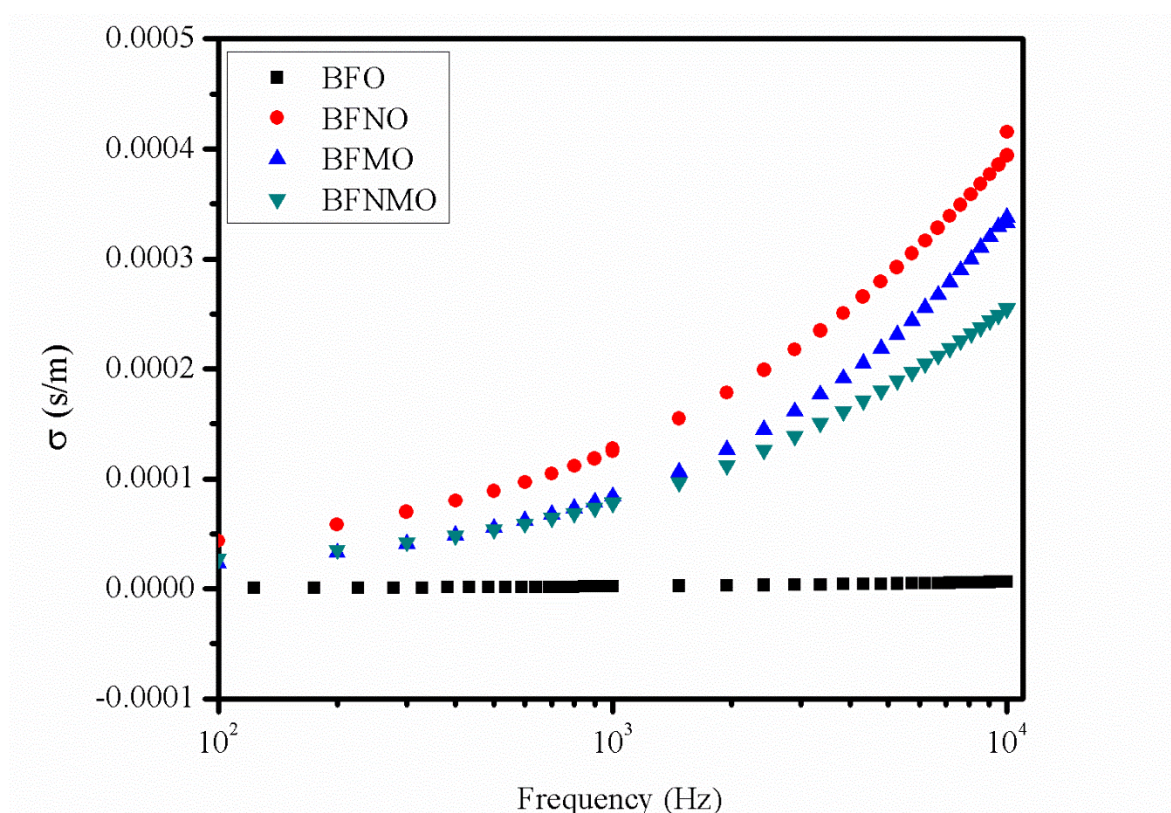


شکل ۴-۳۴ رسانندگی تناوبی فریت بیسموت خالص و آلایش یافته.

در این نمودار دیده می‌شود که رسانندگی در نمونه‌های آلایش یافته افزایش چشم‌گیری نسبت به نمونه بدون آلایش داشته‌اند. این افزایش رسانندگی در نمونه‌های آلائیده در توافقی با گزارشات ارائه شده توسط دیگر گروه‌های تحقیقاتی است. برای مثال [۷۹] گزارش کرده است که ۵٪ جانشانی Mg در جایگاه‌های Fe موجب افزایش جریان نشتی در $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ از $4.6 \times 10^{-8} \frac{A}{cm^2}$ به $4 \times 10^{-2} \frac{A}{cm^2}$ شده است. در این مقاله این افزایش جریان نشتی به افزایش تراکم تهی‌جاها (اکسیژن) در نمونه در نتیجه جانشانی Mg در فریت بیسموت به منظور حفظ خنثی‌ای بار الکتریکی مربوط دانسته شده است. در مقاله دیگری نیز یک افزایش در رسانندگی همراه با جریان نشتی در نتیجه افزایش تراکم تهی‌جاها (اکسیژن) با افزایش دما گزارش شده است [۲۵]. وجود رسانندگی بالا در نمونه آلائیده با Mg در بازه بسامدهای زیاد در توافقی با افزایش اتلاف دی‌الکتریک این نمونه در این محدوده فرکانسی است. گونه‌های مختلف فازهای

ثانویه و نیز وجود تهی جاهای اکسیژن مضاعف ناشی از جانشانی جزئی یون های Mg در جای یون های Bi می تواند از دلایل رسانندگی بالای این نمونه در مقایسه با نمونه های دیگر باشد.

مقادیر بدست آمده برای رسانندگی نمونه فریت بیسموت بدون آلاینش (حدود 10^{-6}) در توافق خوبی با مقادیر گزارش شده در مقالات دیگران دارد [۸۳]. شکل ۴-۳۵ تغییرات رسانندگی را برای نمونه های مختلف در بازه بسامدهای کم نشان می دهد.



شکل ۴-۳۵ نمودار تغییرات رسانندگی در بازه بسامدهای کم برای نمونه های فریت بیسموت خالص و آلائیده.

در مجموع، افزایش تهی جاهای اکسیژن، وجود ناخالصی های رسانا مانند Bi_2O_3 ، مکانیسم جهش بین یون های Fe^{+2} و Fe^{+3} و وجود مرزدانه های رسانا از مهمترین منابع افزایش رسانندگی در نمونه های فریت بیسموت آلائیده به حساب می آیند.

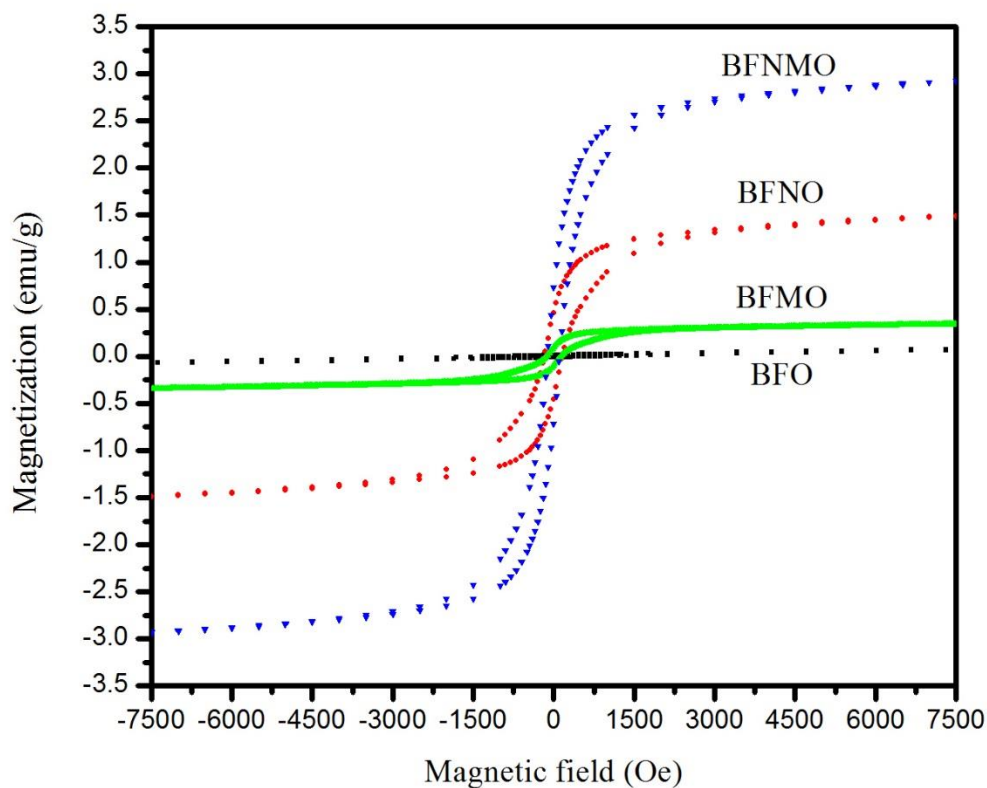
۴-۴-۵- بررسی اثر آلایش نیکل و منیزیم بر ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت

در مقیاس میکروسکوپی با اندازه دانه کوچکتر از طول دوره تناوب ساختار چرخشی اسپینی مشخصه فریت بیسموت (۶۲ nm)، توقف ساختار اسپینی چرخشی منجر به به وجود آمدن یک مغناطش باقیمانده در ماده می‌شود، در حالی که در حالت کپه‌ای فریت بیسموت هیچ مغناطش خالصی از خود نشان نمی‌دهد [۱۷، ۵۶، ۸۱، ۸۴-۸۶]. جانشانی یون‌های مغناطیسی Fe^{+3} با گشتاور مغناطیسی $4 \mu_B \sim$ [۸۷] با یک یون مغناطیسی دیگر با گشتاور مغناطیسی متفاوت با یون آهن، مثل یون Ni^{+2} (گشتاور مغناطیسی $2 \mu_B \sim$) [۸۸] و یا حتی یک یون غیر مغناطیسی با شعاع یونی متفاوت مثل Mg^{+2} می‌تواند موجب ایجاد یک اختلال در ساختار اسپینی چرخشی ماده مرجع بشود.

جانشانی نیکل به جای آهن در BFO می‌تواند موجب ایجاد یک اختلال ساختاری شده و با افزایش زاویه پیوند Fe-O-Fe از $10^\circ/154$ در BFO خالص به $9^\circ/155$ در BFO آلاییده با نیکل بر برهمکنش‌های مغناطیسی و همپوشانی اوربیتالی بین یون‌های Fe و O تاثیر گذار باشد [۴۲]. در تحقیقی که سون و همکارانش انجام دادند [۸۸]، نشان دادند در حالی که گشتاور مغناطیسی یون آهن در فریت بیسموت آلاییده با نیکل، تفاوت چندانی با گشتاور مغناطیسی این یون در فریت بیسموت خالص ندارد $4.22 \mu_B -$ [۴/۲] اما گشتاور مغناطیسی محاسبه شده برای یون نیکل در این ساختار $1.68 \mu_B - 1.67 \mu_B$ به گشتاور مغناطیسی یون Ni^{+2} ($2 \mu_B$) نزدیک‌تر است تا گشتاور مغناطیسی یون Ni^{+3} ($3 \mu_B$). ذکر این نکته ضروری است که این یافته مبنای این توجیه قرار گرفت که یون نیکل به صورت Ni^{+2} در فریت بیسموت جانشین می‌شود نه به صورت Ni^{+3} چنان که در برخی دیگر از مقالات گزارش شده است. بنابر نتایج محاسبات تئوری انجام شده، یون Ni در ساختار فریت بیسموت ترجیحاً جانشین یون آهن با گشتاور مغناطیسی هم راستا می‌شود و به دلیل تفاوت اندازه گشتاور مغناطیسی یون نیکل با یون آهن مجاور،

برهمکنش‌های مغناطیسی بین Fe-O-Ni در این ساختار فرومغناطیس می‌باشد بر خلاف نظم آنتی فرومغناطیسی که بین Fe-O-Fe در ساختار فریت بیسموت خالص وجود دارد [۴۲, ۸۸].

ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلاییده بوسیله آنالیز VSM در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴-۳۶ حلقه‌های پسماند مغناطیسی بدست آمده از نمونه‌ها را در دمای اتاق در بازه میدان‌های -7.5 KOe تا $+7.5$ KOe نشان می‌دهد.



شکل ۴-۳۶ نمودارهای حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلاییده.

حلقه پسماند مغناطیسی نمونه BFO یک افزایش خطی با افزایش میدان اعمالی از خود نشان می‌دهد که یک رفتار پادفرومغناطیس عادی می‌باشد. اما در بازه میدانهای کوچک مشاهده می‌شود که این

نمونه نیز از خود مقادیر کوچکی از مغناطش باقیمانده (0.12 emu/g) را نشان می‌دهد که نشان دهنده وجود بخش کوچکی از فاز فرومغناطیس است در حالی که حلقه پسماند تمام نمونه‌های آلاییده یک رفتار مغناطیسی نرم از خود نشان می‌دهند. مغناطش اشباع نمونه‌های BFNO، BFMO و BFNMO به ترتیب برابر 1.546 ، 0.296 و 2.853 emu/g بدست آمده است که به همراه دیگر مشخصات مغناطیسی استخراج شده از حلقه‌های پسماند مغناطیسی مربوطه در جدول ۴-۷ ارائه شده است. همانطور که از این جدول و از شکل ۴-۳۶ قابل مشاهده است، مغناطش اشباع نمونه آلاییده همزمان با نیکل و منیزیم (BFNMO) خیلی بزرگتر از مغناطش اشباع هر یک از نمونه‌هایی می‌باشد که فقط با یکی از عناصر نیکل (BFNO) یا منیزیم (BFMO) آلاییده شده است. در نمونه آلاییده با منیزیم، جانشانی یون Fe^{+3} با یون Mg^{+2} می‌تواند موجب اعمال یک عدم تقارن در گشتاورهای مغناطیسی دو زیر شبکه پاد فرومغناطیس مجاور شده و منجر به افزایش مغناطش بشود. از طرف دیگر شعاع یونی متفاوت این دو یون می‌تواند منشاء یک اعوجاج ساختاری در ساختار بلوری فریت بیسموت شده و با تغییر زاویه پیوند Fe-O-Fe موجب تغییر در نظم و ساختار مغناطیسی ماده بشود. در مقاله‌ای که وانگ و همکارانش منتشر کردند، با افزایش میزان Mg در فریت بیسموت، یک افزایش در مغناطش این ماده گزارش شده است که دلیل این افزایش مغناطش، اختلال نظم مغناطیسی 62 nm در نتیجه اختلاف شعاع یونی Mg و Fe عنوان شده است [۷۱]. همچنین در مقاله دیگری که منتشر شده یک افزایش چشم‌گیر در مغناطش باقیمانده ترکیب $\text{Bi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ با افزایش میزان Mg گزارش شده است که دلیل این امر را شعاع یونی متفاوت یون‌های Fe^{+3} و Mg^{+2} عنوان کرده‌اند [۶۴]. در بخش XRD این مقاله اثراتی از فاز ناخالصی $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ مشاهده می‌شود اما نویسندگان مقاله معتقدند این فاز ناخالصی تاثیری بر ویژگی‌های مغناطیسی ماده در دمای اتاق ندارد. در حالی که در گزارش دیگری ادعا شده است که همین فاز ناخالصی منشاء وجود رفتار فرومغناطیس ضعیف در ساختار بس بلوری فریت بیسموت در دماهای پایین است [۴۳].

جانشانی یون Fe^{+3} با یون Ni^{+2} موجب مختل شدن ساختار نظم اسپینی چرخشی و بوجود آمدن یک مغناطش موضعی در اطراف یون جایگزیده می‌شود [۴۲]. مقادیری که در اینجا برای مغناطش باقیمانده فریت بیسموت آلاییده با نیکل بدست آمد ($1/546 \text{ emu/g}$) در توافق خوبی مقادیر گزارش شده قبلی برای این ماده می‌باشد ($1/3 - 1/5 \text{ emu/g}$) [۸۵, ۸۷, ۸۹]. در برخی مراجع، ناکامل بودن ساختار 62 nm ، اسپین‌های جبران نشده سطحی و فازهای ناخالصی مغناطیسی مانند NiFe_2O_4 به عنوان منابع افزایش مغناطش در این ماده آلایش یافته معرفی شده‌اند [۸۹, ۹۰].

نمونه آلایش یافته همزمان با هر دو یون نیکل و منیزیم (BFNMO) دارای مغناطش اشباع به مراتب بیشتر از مجموع مغناطش اشباع‌های هر یک از نمونه‌های آلاییده با یک عنصر است که این امر یک رفتار غیر خطی در افزایش مغناطش این ماده با آلایش همزمان دو عنصر را نشان می‌دهد. این نتیجه می‌تواند ماده فریت بیسموت آلاییده همزمان با دو عنصر نیکل و منیزیم را به گزینه خوبی برای کارهای تحقیقاتی آتی تبدیل کند چرا که افزایش مغناطش در نمونه می‌تواند به افزایش جفت شدگی الکترومغناطیسی در این ماده چند فروئی منجر بشود.

جدول ۴-۷ مشخصات و ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت خالص و آلایش یافته.

میدان وادارندگی (Oe)	مغناطش اشباع (emu/g)	مغناطش باقیمانده (emu/g)	نمونه
۸۷۰	-----	۰/۰۱۲	BFO
۱۶۹	۱/۵۴۶	۰/۴۵۹	BFNO
۱۳۲	۰/۲۹۶	۰/۰۹۷	BFMO
۱۲۳	۲/۸۵۳	۰/۷۲۳	BFNMO

فصل

نتیجه‌گیری و کارهای آینده

مواد چند فروئی امروزه از جمله مواد مورد توجه دانشمندان و محققان در بسیاری از رشته‌های مختلف، از زمینه‌هایی همچون مهندسی و ساخت قطعات الکترونیکی، اپتوالکترونیکی و مغناطوالکتريکی جدید تا زمینه‌های بسیار بنیادی‌تر مانند مطالعه ویژگی‌های ذاتی این مواد همچون چگونگی جفت شدگی بین نظم‌های مختلف فروئیک در این مواد، هستند. فریت بیسموت با رابطه شیمیایی BiFeO_3 از جمله این مواد چند فروئی می‌باشد که در دمای اتاق دارای هر دو نظم فروالکتريکی و نظم مغناطیسی است و مطالعات محققان نشان داده است که در دمای اتاق بین این دو نظم یک جفت شدگی وجود دارد که این مزایا این ماده را به یکی از جذاب‌ترین مواد مگنتوالکتريک برای استفاده‌های تکنولوژیکی تبدیل کرده است. با وجود مزایای جالب توجهی که این ماده دارد معایبی نیز دارد که موجب شده است محققان نتوانند در سطوح صنعتی از این ماده استفاده تجاری کنند. از جمله معایب این ماده می‌توان به مشکل بودن سنتز نانو ساختارهای فریت بیسموت خالص بدون هیچ گونه فازهای ثانویه ناخواسته اشاره کرد. وجود فازهای ناخالصی ناخواسته در ساختارهای فریت بیسموت سنتز شده توسط محققان متعددی گزارش شده است که نتیجه وجود این فازهای ناخالصی تغییر و تبدیل ویژگی‌ها و خواص مورد نظر در ساختارهای مختلف فریت بیسموت است. فازهای ثانویه‌ای همچون Bi_2O_3 و Fe_2O_3 و نیز برخی فازهای ثانویه سه تایی مانند $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ و $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ از جمله پر تکرارترین فازهای ناخواسته گزارش شده در فرآیند سنتز نانوذرات فریت بیسموت هستند. بنابراین شناسایی و معرفی یک روش سنتز به صرفه و ساده با توانایی کنترل بهینه شرایط لازم برای تولید نانو ذرات فریت بیسموت به منظور کاهش اثر فازهای ناخواسته بر خواص محصول نهایی مورد نظر امری مهم به نظر می‌رسد که در بخش اول در این پژوهش با استفاده از روش سل-ژل به تحقیق شرایط بهینه برای سنتز نانو ذرات فریت بیسموت با کمترین میزان ناخالصی پرداخته شده است.

در ماده چند فروئی فریت بیسموت، خاصیت مغناطیسی از جایگاه‌های یون‌های آهن ناشی می‌شود که این یون‌ها در ساختار بلوری فریت بیسموت دارای نظم پادفرومغناطیس نوع G هستند که در این نوع

ساختارها هر یون با اسپین بالا توسط شش یون با اسپین پایین احاطه شده است و همچنین هر یون با اسپین پایین توسط شش یون با اسپین بالا دوره شده است. در ساختار فریت بیسموت، به دلیل برهمکنش-های اسپین-مدار گشتاورهای مغناطیسی در زیر شبکه‌های پاد فرومغناطیس دقیقاً در خلاف جهت یکدیگر نیستند و با اندک انحرافی که در راستای گشتاورهای مغناطیسی پادفرومغناطیس وجود دارد یک گشتاور مغناطیسی برآیند کوچک بین هر دو زیر شبکه پادفرومغناطیس بوجود می‌آید. وجود این گشتاورهای مغناطیسی برآیند کوچک ناشی از کج شدگی گشتاورهای مغناطیسی در زیر شبکه‌های پادفرومغناطیس موجب می‌شود که در این ساختار با وجود داشتن نظم پادفرومغناطیس، مغناطش باقیمانده کوچکی باقی بماند که با صفر شدن میدان مغناطیسی اعمالی خارجی از بین نمی‌رود. اما این گشتاورهای مغناطیسی کوچک برآیند در تمام طول بلور راستای ثابتی ندارند و در واقع در طول راستای (۱۱۱) ساختار شبه مکعبی بلور یک ساختار چرخشی با دوره تناوب حدود ۶۲ نانومتر را تشکیل می‌دهند. وجود این ساختار اسپینی حلزونی موجب می‌شود در حالت کپه‌ای مغناطش باقیمانده این ماده در عمل صفر باشد و هیچ مغناطشی در فریت بیسموت بالک وجود نداشته باشد. با بدست آمدن این شواهد از ساختار اسپینی فریت بیسموت محققان به این فکر افتادند که با کاهش اندازه دانه و تولید نانوساختارهای فریت بیسموت و قطع کردن ساختار اسپینی چرخشی در ساختار این ماده بتوان مغناطش را افزایش داده و خواص فرومغناطیسی این ماده را بهبود بخشید. همانطور که در متن پایان نامه نیز عنوان شد گزارشات متعددی وجود دارند که یک رابطه مستقیم بین کاهش اندازه دانه و افزایش مغناطش در نانوذرات فریت بیسموت نشان می‌دهند.

از آن جا که خاصیت مغناطیسی فریت بیسموت از جایگاه‌های یون‌های مغناطیسی آهن در ساختار پروسکایت این ماده (ABO_3) ناشی می‌شود، از دیگر مواردی که می‌تواند بر بهبود ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت تاثیر مساعد داشته باشد می‌توان به جانشانی یون‌های با گشتاور مغناطیسی متفاوت در جایگاه یون‌های آهن اشاره کرد. گزارشات مختلفی از تاثیر جانشانی یون‌های آهن با دیگر عناصر، مانند

عناصر فلزات واسطه، بر افزایش خاصیت فرومغناطیس نانوذرات فریت بیسموت منتشر شده است که در آن‌ها از یون‌های مغناطیسی با گشتاور مغناطیسی متفاوت با گشتاور مغناطیسی یون‌های آهن، مانند کبالت (Co) و یا حتی در مواردی از یون‌های غیر مغناطیسی مانند منیزیم (Mg) در جایگاه‌های آهن استفاده شده است.

از آنجا که یکی از مهمترین اهداف کارهای تحقیقاتی که بر روی مواد مگنتوالکتریک بویژه فریت بیسموت انجام می‌شود افزایش شدت جفت شدگی بین نظم‌های الکتریکی و مغناطیسی است، افزایش خاصیت مغناطیسی این ساختارها از اهمیت بسزایی برخوردار می‌باشد. محققان متعددی سعی کرده‌اند به روش‌های مختلف مانند کاهش اندازه دانه به کمتر از دوره تناوب ساختار چرخشی مغناطیسی و یا جانشانی عناصر مختلف در جایگاه یون‌های هر یک از عناصر آهن یا بیسموت شرایط لازم برای افزایش خاصیت مغناطیسی را در این مواد ایجاد کنند. همانطور که در بالا بیان شد یکی از راه‌های افزایش خاصیت فرومغناطیس در ساختارهای فریت بیسموت توقف نظم چرخشی اسپینی در ساختار بلوری این ماده است که این عمل به دو شکل می‌تواند اتفاق بیافتد، یکی با کاهش اندازه دانه به ابعادی کمتر از طول دوره تناوب ساختار حلزونی و دیگری ایجاد هر گونه اعوجاج ساختاری که منجر به شکستن نظم دورانی اسپینی در ساختار بلوری ماده بشود. مورد دوم که توقف نظم دورانی بوسیله ایجاد اعوجاج ساختاری است خود می‌تواند به روش‌های مختلفی به تحقق پیوندد. برای مثال با لایه نشانی لایه نازکی از فریت بیسموت بر روی زیرلایه بلوری با ثابت شبکه متفاوت با ثابت‌های شبکه ماده BFO می‌توان یک تنش به ساختار ماده اعمال کرد یا با جانشانی یون‌های با شعاع یونی متفاوت در جایگاه هر یک از یون‌های آهن یا بیسموت می‌توان موجب ایجاد تنش و اعوجاج ساختاری در ماده شد که نتیجه این امر می‌تواند مختل شدن نظم اسپینی دورانی و در نتیجه افزایش مغناطش در نمونه باشد.

در این پژوهش با انتخاب روش سل-ژل به عنوان یک روش نسبتاً ساده برای سنتز نانو ساختارها، نانوذرات فریت بیسموت سنتز و اثر دمای خشک سازی و دمای بازپخت بر خلوص، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، دی الکتریکی و ویژگی های مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این بررسی ها نشان داد که در دمای خشک سازی 120°C بیشترین درصد خلوص بدست می آید و در دماهای کمتر یعنی 80°C و 100°C به دلیل اینکه دما خشک سازی از دمای مورد نیاز برای تشکیل پیوند بین اتم های بیسموت و آهن کمتر است ناخالصی در این نمونه ها بیشتر از نمونه خشک شده در دمای 120°C می باشد. همچنین در این بخش دریافتیم که با افزایش دمای خشک سازی تا 150°C مقدار ناخالصی و فازهای ثانویه یک بار دیگر افزایش می یابد. نتایج بررسی های تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی نشان داد که نمونه خشک شده در دمای 80°C کوچکترین اندازه های دانه را دارد و نمونه خشک شده در دمای 120°C یکنواخت ترین ذرات را از نظر اندازه و شکل دارا می باشد. این تصاویر نشان می دهند که با افزایش دمای خشک سازی اندازه ذرات افزایش یافته و نمونه خشک شده در دمای 150°C بزرگترین اندازه دانه ها را دارا می باشد. بررسی های دی الکتریکی نشان می دهد که تمام نمونه ها در فرکانس های کم دارای مقادیر ثابت دی الکتریک بزرگ می باشند و با افزایش فرکانس ثابت دی الکتریک به سرعت افت پیدا می کند. این بررسی های نشان می دهد که نمونه خشک شده در دمای 120°C کمترین تغییرات ثابت دی الکتریک با افزایش فرکانس را دارا می باشد که این نشان دهنده پراکندگی دی الکتریکی کوچک در این نمونه است. در این آنالیزها دیده می شود که نمونه خشک شده در دمای 120°C کمترین ثابت دی الکتریک و نمونه خشک شده در دمای 100°C درجه بیشترین ثابت دی الکتریک را در بین نمونه های خشک شده در دماهای مختلف دارند. از آنجا که عامل موثر در اندازه ثابت دی الکتریک در فرکانس های پایین بارهای فضایی مانند تهی جاهای اکسیژن هستند، این نتایج می تواند نشانه ای از کمینه بودن تهی جاهای اکسیژن در نمونه خشک شده در دمای 120°C باشد. بررسی اتلاف دی الکتریک نمونه ها نشان می دهد که نمونه خشک شده

در دمای 100°C کمترین اتلاف دی‌الکتریکی را دارا است و نمونه خشک شده در دمای 120°C با کمترین اختلاف در جایگاه بعدی قرار دارد. با وجود اینکه نمونه خشک شده در دمای 100°C کمترین اتلاف دی‌الکتریک را دارد اما از آنجا که این نمونه پراکندگی دی‌الکتریک نسبتاً بزرگی دارد گزینه مناسبی برای کاربردهای دی‌الکتریکی به حساب نمی‌آید. خواص مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت خشک شده در دماهای مختلف بوسیله آنالیز مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی مورد بررسی قرار گرفت. آنالیزهای مغناطیسی نشان می‌دهند که حلقه پسماند مغناطیسی تمام نمونه به اشباع رسیده که این امر با کوچکتر بودن اندازه دانه نمونه‌ها نسبت به طول 62 نانومتر مشخصه ساختار اسپینی چرخشی فریت بیسموت در توافق است. نتایج این بررسی‌ها نشان می‌دهد که اگرچه نمونه خشک شده در دمای 150°C دارای بزرگترین اندازه دانه در بین همه نمونه‌های خشک شده در دماهای مختلف است، اما میزان قطبش اشباع این نمونه از نمونه‌های خشک شده در دماهای دیگر بزرگتر است که این امر می‌تواند به بیشتر بودن میزان ناخالصی $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ در این نمونه در مقایسه با دیگر نمونه‌ها مربوط باشد. این نتایج نشان می‌دهد که دمای 120°C دمای مناسبی برای خشک سازی محلول جهت سنتز نانوذرات فریت بیسموت می‌باشد.

با هدف بهینه سازی شرایط سنتز، در بخش بعدی این پژوهش با انتخاب دمای 120°C به عنوان دمای خشک سازی به بررسی اثر دمای بازپخت بر خلوص، خواص ساختاری، ریخت شناسی، خواص دی‌الکتریکی و ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت پرداختیم. در این قسمت نانو ذرات بدست آمده از خشک سازی محلول در دمای 120°C در دماهای 500°C ، 600°C ، 700°C و 800°C برای مدت 4 ساعت بازپخت شدند و ویژگی‌های ساختاری، دی‌الکتریکی و مغناطیسی این نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج بررسی‌های ساختاری نشان می‌دهد که نمونه بازپخت شده در دمای 800°C بیشترین درصد خلوص و کمترین ناخالصی را دارا می‌باشد. بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان می‌دهد با

افزایش دمای بازپخت از 500°C به 600°C میزان ناخالصی کاهش پیدا می‌کند که دلیل آن می‌تواند بهبود شرایط پیوند بین اتم‌های آهن و بیسموت باشد. با افزایش بیشتر دمای بازپخت تا 700°C یک افزایش در میزان ناخالصی و به ویژه تشکیل فاز ثانویه $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ دیده می‌شود که دلیل آن می‌تواند تجزیه فاز BiFeO_3 و تشکیل فازهای ثانویه باشد. اما با افزایش بیشتر دمای بازپخت تا 800°C دیده می‌شود که میزان ناخالصی و فازهای ثانویه به شدت کاهش یافته است که دلیل آن می‌تواند این این نکته باشد که در گزارش‌های محققان دمای ذوب فاز ثانویه $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ برابر 795°C گزارش شده است و با ذوب این ماده فاز اصلی می‌تواند تشکیل شود. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت، اندازه متوسط دانه نیز افزایش می‌یابد و اندازه دانه برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای 500°C تا 700°C کوچکتر از طول ساختار اسپینی چرخشی است در حالی که در نمونه بازپخت شده در دمای 800°C اندازه دانه خیلی بزرگتر از طول ساختار دوره‌ای اسپینی است. بررسی خواص دی‌الکتریکی نانوذرات فریت بیسموت تهیه شده در دماهای بازپخت مختلف نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت ثابت دی‌الکتریک کاهش می‌یابد که این امر می‌تواند نشانه‌ای از کاهش تهی‌جای‌های اکسیژن با افزایش دمای بازپخت باشد. همچنین بررسی نمودارهای اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها نشان می‌دهد که نمونه بازپخت شده در دمای 800°C که حاوی بیشترین مقدار فاز فریت بیسموت خالص است، کمترین اتلاف دی‌الکتریک را نیز دارا می‌باشد. خواص مغناطیسی نانوذرات سنتز شده به روش مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی مورد بررسی قرار گرفت که نمودار حلقه پسماند مغناطیسی این نمونه‌ها نشان می‌دهد نمونه‌های بازپخت شده در دماهای 500°C تا 700°C همگی دارای حلقه پسماند با مغناطش اشباع می‌باشند درحالی‌که نمونه بازپخت شده در دمای 800°C حلقه پسماند مغناطیسی متفاوتی دارد. برای نمونه بازپخت شده در دمای 800°C حلقه پسماند مغناطیسی به اشباع نرسیده و به صورت خطی با افزایش میدان مغناطیسی اعمالی افزایش می‌یابد. این نتیجه با نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی که نشان می‌داد برای این نمونه اندازه دانه از طول دوره

تناوب ساختار اسپینی بزرگتر است در توافق قرار دارد و این نمونه در واقع یک ساختار فریت بیسموت کپه‌ای را تشکیل داده است.

در ادامه به بررسی اثر جانشانی یون‌های عناصر نیکل و منیزیم در جایگاه یون‌های آهن در ساختار فریت بیسموت پرداختیم. هدف از این آزمایش بررسی اثر جانشانی عناصر با شعاع یونی و گشتاور مغناطیسی متفاوت بر خواص نانوذرات فریت بیسموت بود. نتایج این بررسی نشان داد که جانشانی هر دو یون Ni^{+2} و Mg^{+2} در جایگاه یون‌های Fe^{+3} موجب افزایش ناخالصی در ماده سنتز شده می‌شود که دلیل آن می‌تواند افزایش دمای مورد نیاز برای بازپخت به منظور سنتز فاز خالص در نمونه‌های آلاییده باشد. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی نشان می‌دهد که با جانشانی عناصر نیکل و منیزیم اندازه دانه کاهش نسبتاً زیادی پیدا می‌کند درحالی‌که بررسی‌های دی‌الکتریکی نشان می‌دهد آرایش عناصر نیکل و منیزیم در جایگاه‌های آهن موجب افزایش ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها می‌شود. بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها نشان داد که تمام نمونه‌ها دارای گاف نواری در محدوده نور مرئی می‌باشند که این امر این نانوذرات را به گزینه‌های مناسبی برای کاربردهای اپتوالکتریکی تبدیل کرده است. نتایج بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها نشان داد که اگر چه حلقه پسماند مغناطیسی نمونه فریت بیسموت خالص به اشباع نمی‌رسد اما تمام نمونه‌های آلاییده دارای مغناطش اشباع می‌باشند که در این نتایج نمی‌توان تاثیر فازهای ثانویه مغناطیسی را در افزایش مغناطش اشباع نمونه‌ها نادیده گرفت.

آنچه در این پایان نامه انجام شد نشان داد که با تغییر شرایط سنتز، میزان خلوص، درصد ناخالصی و جنس ناخالصی در فرآیند تولید نانوذرات فریت بیسموت می‌تواند به شدت تغییر کند و با انتخاب شرایط بهینه برای سنتز نانوذرات فریت بیسموت می‌توانیم ذراتی با طول کوچکتر از دوره تناوب ساختار چرخشی اسپینی تولید کرده و مغناطش اشباع را در این ذرات افزایش دهیم. تاثیر جانشانی یون غیر مغناطیسی منیزیم بر خواص مغناطیسی نانوذرات سنتز شده نشان داد که فقط با اعمال یک اعوجاج در ساختار دوره‌ای

اسپینی، حتی با یک یون غیر مغناطیسی می‌توان خاصیت فرومغناطیس این نانوذرات را افزایش داد. به نظر می‌رسد تراکم و جنس فازهای ثانویه که در فرآیند سنتز نانوذرات فریت بیسموت تولید می‌شوند می‌تواند تاثیر زیادی بر خواص ساختاری، دی‌الکتریکی و مغناطیسی این ذرات داشته باشد.

بنابراین پیشنهاد می‌شود برای کارهای تحقیقاتی بعدی، همانطور که در این پژوهش به بهبود شرایط سنتز نانوذرات فریت بیسموت خالص و کاهش تراکم ناخالصی پرداختیم، به تحقیق شرایط لازم برای سنتز نانو ساختارهای فریت بیسموت آلائیده با عناصر مختلف به منظور تعیین شرایط بهینه سنتز و کمینه کردن تراکم فازهای ثانویه پرداخته شود. بررسی اثر دیگر شرایط سنتز و بررسی تاثیر شکل ساختارهای مختلف مانند ساختارهای نانو لوله و نانو لایه نیز می‌تواند موارد مناسبی برای تحقیقاتی آتی باشد. آرایش عناصر دیگر در هریک از جایگاه‌های کاتیون‌های آهن و/یا بیسموت و بررسی تاثیر آرایش همزمان عناصر با شعاع یونی متفاوت در جایگاه‌های آهن و بیسموت نیز زمینه‌های جذابی برای کارهای پژوهشی آتی هستند. در آخر پیشنهاد می‌شود به مطالعه همزمان اثر آرایش بر خواص نانو ساختارهای فریت بیسموت هم به صورت تجربی و هم به صورت محاسباتی پرداخته شود تا نتایج تحقیقات بهتر بتواند توسط نظریه‌های موجود مورد بررسی قرار بگیرد. برای مثال یکی از مواردی که می‌تواند ابهامات زیادی را بر طرف کند محاسبه دقیق ارتباط بین اندازه دانه و میزان مغناطش در نمونه‌های فریت بیسموت است چرا که در گزارش‌های مختلف محققان با بیان این نکته که یکی از عوامل افزایش مغناطش، کاهش اندازه دانه به مقادیر کوچکتر از دوره تناوب ساختار اسپینی است بسنده می‌کنند اما تا جایی که ما اطلاع داریم هیچ محاسبه دقیقی از میزان تاثیر اندازه دانه بر مغناطش نانوذرات فریت بیسموت وجود ندارد. امید که این مطالعات راهنمایی باشد برای دوست داران علم که این مسیر ناهموار را دنبال می‌کنند.

مراجع

- .۱ Hill, N.A., *Why are there so few magnetic ferroelectrics?* 2000, ACS Publications.
- .۲ Safari, A., R.K. Panda, and V.F. Janas. *Ferroelectricity: Materials, characteristics & applications*. Trans Tech Publ.
- .۳ Chilibon, I. and J.N. Marat-Mendes, *Ferroelectric ceramics by sol–gel methods and applications: a review*. Journal of sol-gel science and technology, 2012. **64**(3): p. 571-611.
- .۴ Achary, S.N., O.D. Jayakumar, and A.K. Tyagi, *Multiferroic Materials*. Functional Materials: Preparation, Processing and Applications, 2011: p. 155.
- .۵ Safi, R. and H. Shokrollahi, *Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO₃) as a ferroelectro-magnetic material*. Progress in Solid State Chemistry, 2012. **40**(1-2): p. 6-15.
- .۶ Ederer, C. and N.A. Spaldin, *Recent progress in first-principles studies of magnetoelectric multiferroics*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2005. **9**(3): p. 128-139.
- .۷ Lawes, G. and G. Srinivasan, *Introduction to magnetoelectric coupling and multiferroic films*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011. **44**(24): p. 243001.
- .۸ Hill, N.A. and A. Filippetti, *Why are there any magnetic ferroelectrics?* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002. **242**: p. 976-979.
- .۹ Picozzi, S. and C. Ederer, *First principles studies of multiferroic materials*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009. **21**(30): p. 303201.
- .۱۰ Bichurin, M., et al., *Multiferroic magnetoelectric composites and their applications*. Advances in Condensed Matter Physics, 2012. **2012**.
- .۱۱ Adhlakha, N., K.L. Yadav, and R. Singh, *Effect of BaTiO₃ addition on structural, multiferroic and magneto-dielectric properties of 0.3 CoFe₂O₄– 0.7 BiFeO₃ ceramics*. 2014.
- .۱۲ Neaton, J.B., et al., *First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic Bi Fe O 3*. Physical Review B, 2005. **71**(1): p. 014113.
- .۱۳ Hasan, M., et al., *Saturation magnetization and band gap tuning in BiFeO₃ nanoparticles via co-substitution of Gd and Mn*. Journal of Alloys and Compounds, 2016 :**۶۸۷** .p. 701-706.
- .۱۴ Quan, C., et al., *Comparative studies of pure, Ca-doped, Co-doped and co-doped BiFeO₃ nanoparticles*. Ceramics International, 2016. **42**(1): p. 537-544.
- .۱۵ Lin, Z., et al., *Effects of annealing temperature on the microstructure, optical , ferroelectric and photovoltaic properties of BiFeO₃ thin films prepared by sol–gel method*. Ceramics International, 2013. **39**(8): p. 8729-8736.
- .۱۶ Yu, L., et al., *Effects of (Sm, Mn and Ni) co-doping on structural, optical and magnetic properties of BiFeO₃ thin films fabricated by a sol-gel technique*. Materials Letters, 2016. **170**: p. 85-88.

- .۱۷ Xue, X., et al., *Studies on structural, electrical and optical properties of multiferroic (Ag, Ni and In) codoped Bi_{0.9}Nd_{0.1}FeO₃ thin films*. Applied Surface Science, 2014. **292**: p. 702-709.
- .۱۸ Mishra, D.K. and X. Qi, *Energy levels and photoluminescence properties of nickel-doped bismuth ferrite*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **504**(1): p. 27-31.
- .۱۹ Sun, Y., et al., *Study on visible light response and magnetism of bismuth ferrites synthesized by a low temperature hydrothermal method*. Ceramics International, 2013. **39**(4): p. 4651-4656.
- .۲۰ Huang, D., et al., *Optical and electrical properties of multiferroic bismuth ferrite thin films fabricated by sol–gel technique*. Materials Letters, 2010. **64**(20): p. 2233-2235.
- .۲۱ Kumar, A., et al., *Effect of La and Ni substitution on structure, dielectric and ferroelectric properties of BiFeO₃ ceramics*. Ceramics International, 2016. **42**(13): p. 14805-14812.
- .۲۲ Han, Y., et al., *Enhancement of magnetic and ferroelectric properties of BiFeO₃ by Er and transition element (Mn, Co) co-doping*. Materials Science and Engineering: B, 2014. **188**: p. 26-30.
- .۲۳ Ederer, C. and N.A. Spaldin, *Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite*. Physical Review B, 2005. **71**(6): p. 060401.
- .۲۴ Wang, D., et al., *Sol–gel synthesis of Nd-doped BiFeO₃ multiferroic and its characterization*. Ceramics International, 2015. **41**(7): p. 8768-8772.
- .۲۵ Gowrishankar, M., D.R. Babu, and P. Saravanan, *Room temperature multiferroism in La and Ti co-substituted BiFeO₃ nanoparticles*. Materials Letters, 2016. **171**: p. 34-37.
- .۲۶ Wang, X., Y.g. Zhang, and Z. Wu, *Magnetic and optical properties of multiferroic bismuth ferrite nanoparticles by tartaric acid-assisted sol–gel strategy*. Materials Letters, 2010. **64**(3): p. 486-488.
- .۲۷ Yuan, X., et al., *Sr and Pb co-doping effect on the crystal structure, dielectric and magnetic properties of BiFeO₃ multiferroic compounds*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **708**: p. 93-98.
- .۲۸ Yin, R.-Q., et al., *Pure-phase BiFeO₃ ceramics with enhanced electrical properties prepared by two-step sintering*. Ceramics International, 2017. **43**(8): p. 6467-6471.
- .۲۹ Pal, J., et al., *Detailed investigation on structural, dielectric, magnetic and magnetodielectric properties of BiFeO₃-BaSrTiO₃ solid solutions*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017. **441**: p. 339-347.
- .۳۰ Dong, G., et al., *Crystal structure and highly enhanced ferroelectric properties of (Tb, Cr) co-doped BiFeO₃ thin films fabricated by a sol–gel method*. Ceramics International, 2014. **40**(1): p. 1919-1925.
- .۳۱ Mallick, S., et al., *Dielectric properties of Mn doped Bismuth Barium Titanate based ceramic thin films prepared by PLD technique*. Ceramics International, 2017. **43**(12): p. 8778-8783.

- .۳۲ Wu, J. and J. Wang, *Multiferroic behavior and electrical conduction of BiFeO₃ thin film deposited on quartz substrate*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **507**(1): p. L4-L7.
- .۳۳ Kumar, K.S., J. Ayyappan, and C .Venkateswaran, *Structural, magnetic and electrical properties of BiFeO₃ co-substituted with Pr–Mn*. Materials Research Bulletin, 2015. **65**: p. 224-230.
- .۳۴ Yan, X., et al., *Structural, electric and magnetic properties of Dy and Mn co-doped BiFeO₃ thin films*. Ceramics International, 2015. **41**(2): p. 3202-3207.
- .۳۵ Ye, W., et al., *Improved multiferroic properties in (Ho, Mn) co-doped BiFeO₃ thin films prepared by chemical solution deposition*. Ceramics International, 2015. **41**(3): p. 4668-4674.
- .۳۶ Li, Y., et al., *Structure, ferromagnetism and microwave absorption properties of La substituted BiFeO₃ nanoparticles*. Materials Letters, 2013. **111**: p. 130-133.
- .۳۷ Lu, X., et al., *Phenomenological theory of 1–3 type multiferroic composite thin film: thickness effect*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008. **42**(1): p. 015309.
- .۳۸ Chen, X., et al., *Annealing effect on the bipolar resistive switching behaviors of BiFeO₃ thin films on LaNiO₃-buffered Si substrates*. Journal of Alloys and Compounds, 2012. **529**: p. 108۱۱۲,-
- .۳۹ Kharel, P., et al., *Structural, magnetic, and electrical studies on polycrystalline transition-metal-doped BiFeO₃ thin films*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008. **21**(3): p. 036001.
- .۴۰ Wei, L., et al., *Light regulated I–V hysteresis loop of Ag/BiFeO₃/FTO thin film*. Applied Surface Science, 2017. **393**: p. 325-329.
- .۴۱ Yuan, L., et al., *Synthesis and characterization of environmentally benign inorganic pigments with high NIR reflectance: Lanthanum-doped BiFeO₃*. Dyes and Pigments, 2018. **148** :p. 137-146.
- .۴۲ Rajan, P.I., S. Mahalakshmi, and S. Chandra, *Establishment of half-metallicity, ferrimagnetic ordering and double exchange interactions in Ni-doped BiFeO₃—A first-principles study*. Computational Materials Science, 2017. **130**: p. 84-90.
- .۴۳ Ortiz-Quinonez, J.L., et al., *Easy synthesis of high-purity BiFeO₃ nanoparticles: new insights derived from the structural, optical, and magnetic characterization*. Inorganic chemistry, 2013. **52**(18): p. 10306-10317.
- .۴۴ Singh, S.K., K. Maruyama, and H. Ishiwara, *Reduced leakage current in La and Ni codoped Bi Fe O₃ thin films*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(11): p. 112913.
- .۴۵ Bhushan, B., et al., *Tailoring the magnetic and optical characteristics of nanocrystalline BiFeO₃ by Ce doping*. Journal of the American Ceramic Society, 2012. **95**(6): p. 1985-1992.
- .۴۶ Arora, M., et al., *Structural, optical and multiferroic properties of BiFeO₃ nanoparticles synthesized by soft chemical route*. Journal of superconductivity and novel magnetism, 2013. **26**(2): p. 443۴۴۸,-

- .۴۷ Chen, P., et al., *Size-dependent infrared phonon modes and ferroelectric phase transition in BiFeO3 nanoparticles*. Nano letters, 2010. **10**(11): p. 4526-4532.
- .۴۸ Clark, S.J. and J. Robertson, *Band gap and Schottky barrier heights of multiferroic Bi Fe O 3*. Applied physics letters, 2007. **90**(13): p. 132903.
- .۴۹ Ramachandran, B., et al., *Charge transfer and electronic transitions in polycrystalline BiFeO 3*. Physical Review B, 2010. **82**(1): p. 012102.
- .۵۰ Lotey, G.S. and N.K. Verma, *Multiferroism in rare earth metals-doped BiFeO3 nanowires*. Superlattices and Microstructures, 2013. **60**: p. 60-66.
- .۵۱ Godara, S. and B. Kumar, *Effect of Ba–Nb co-doping on the structural, dielectric, magnetic and ferroelectric properties of BiFeO3 nanoparticles*. Ceramics International, 2015. **41**(5): p. 6912-6919.
- .۵۲ Dhanalakshmi, B., et al., *Impedance spectroscopy and dielectric properties of multiferroic BiFeO3/Bi0. 95Mn0. 05FeO3–Ni0. 5Zn0. 5Fe2O4 composites*. Ceramics International, 2016. **42**(2): p. 2186-2197.
- .۵۳ Yi, S.W ,et al., *Multiferroic properties of BiFeO3/Bi4Ti3O12 double-layered thin films fabricated by chemical solution deposition*. Thin Solid Films, 2009. **517**(24): p. 6737-6741.
- .۵۴ Li, M., et al., *Room temperature ferroelectric, ferromagnetic and magnetoelectric properties of Ba-doped BiFeO3 thin films*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(6): p. 1603.
- .۵۵ Wang, T., et al., *Effect of Nd and Nb co-doping on the structural, magnetic and optical properties of multiferroic BiFeO3 nanoparticles prepared by sol-gel method*. Ceramics International, 2017. **43**(5): p. 4489-4495.
- .۵۶ Priya, A.S., I.B.S. Banu, and S. Anwar, *Influence of Dy and Cu doping on the room temperature multiferroic properties of BiFeO3*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016. **401** :p. 333-338.
- .۵۷ Rahimkhani, M. and D.S. Khoshnood, *The influence of La and Ho substitution on structural, micro structural and magnetic properties of BiFeO3 nanopowders*. Procedia Materials Science, 2015. **11**: p. 238-241.
- .۵۸ Azough, F., et al., *Microstructure and properties of Co-, Ni-, Zn-, Nb-and W-modified multiferroic BiFeO3 ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(3): p. 727-736.
- .۵۹ Wang, X., et al., *Low-temperature fabrication of Bi 25 FeO 40/rGO nanocomposites with efficient photocatalytic performance under visible light irradiation*. RSC Advances, 2017. **7**(17): p. 10064-10069.
- .۶۰ Köferstein, R., T. Buttlar, and S.G. Ebbinghaus, *Investigations on Bi25FeO40 powders synthesized by hydrothermal and combustion-like processes*. Journal of Solid State Chemistry, 2014. **217**: p. 50-56.

- .۶۱ Afzal, A.M., et al., *Effect of O-vacancies on magnetic properties of bismuth ferrite nanoparticles by solution evaporation method*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016. **399**: p. 77-80.
- .۶۲ Sun, Y., et al., *Effects of annealing atmosphere on microstructure, electrical properties and domain structure of BiFeO₃ thin films*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017. **28**(16): p. 12039-12047.
- .۶۳ Singh, P. and J.H. Jung, *Effect of oxygen annealing on magnetic, electric and magnetodielectric properties of Ba-doped BiFeO₃*. Physica B: Condensed Matter, 2010. **405**(4): p. 1086-1089.
- .۶۴ Xu, J., et al., *Mg-doped Bi_{0.8}Ca_{0.2}FeO₃ with enhanced ferromagnetic properties*. Materials Letters :۱۲۲ .۲۰۱۴ ,p. 139-142.
- .۶۵ Rojas-George, G., et al., *Elucidating the real effect of Ba and Co doping on the magnetic and optical properties of BiFeO₃*. Ceramics International, 2015. **41**(7): p. 9140-9145.
- .۶۶ Park, T.-J., et al., *Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO₃ nanoparticles*. Nano letters, 2007. **7**(3): p. 766-772.
- .۶۷ Lotey, G.S. and N.K. Verma, *Phase-dependent multiferroism in Dy-doped BiFeO₃ nanowires*. Superlattices and Microstructures, 2013. **53**: p. 184-194.
- .۶۸ Hasan, M., et al., *A soft chemical route to the synthesis of BiFeO₃ nanoparticles with enhanced magnetization*. Materials Research Bulletin, 2016. **73**: p. 179-186.
- .۶۹ Tamilselvan, A., et al., *Role of oxygen vacancy and Fe–O–Fe bond angle in compositional ,magnetic, and dielectric relaxation on Eu-substituted BiFeO₃ nanoparticles*. Dalton Transactions, 2014. **43**(15): p. 5731-5738.
- .۷۰ Sharif, M.K., et al., *Synthesis and characterization of Zr and Mg doped BiFeO₃ nanocrystalline multiferroics via micro emulsion route*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **667**: p. 329-340.
- .۷۱ Wang, T., et al., *Structural, optical and magnetic modulation in Mn and Mg co-doped BiFeO₃ films grown on Si substrates*. Materials Letters, 2017. **199**: p. 116-119.
- .۷۲ He, P., et al., *Mutual promotion effect of Pr and Mg co-substitution on structure and multiferroic properties of BiFeO₃ ceramic*. Ceramics International, 2017. **43**(1): p. 262-267.
- .۷۳ Mathevula, L.E., et al., *Structural and optical properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles, influence by holmium ions*. Physica B: Condensed Matter, 2018. **535**: p. 258-261.
- .۷۴ Yang, R., et al., *First-principles study on the magnetic properties in Mg doped BiFeO₃ with and without oxygen vacancies*. Journal of Applied Physics, 2013. **114**(23): p. 233912.
- .۷۵ Fruth, V., et al., *Deposition and characterisation of bismuth oxide thin films*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(12): p. 2171-2174.
- .۷۶ Zhang, L., et al., *Sonochemical synthesis of nanocrystallite Bi₂O₃ as a visible-light-driven photocatalyst*. Applied Catalysis A: General, 2006. **308**: p. 105-110.

- .۷۷ Gujar, T.P., et al., *Bismuth oxide thin films prepared by chemical bath deposition (CBD) method: annealing effect*. Applied surface science, 2005. **250**(1-4): p. 161-167.
- .۷۸ Deotale, A.J. and R.V. Nandedkar, *Correlation between particle size, strain and band gap of iron oxide nanoparticles*. Materials Today: Proceedings, 2016. **3**(6): p. 2069-2076.
- .۷۹ Xi, X.J., et al., *Modulation of electric conduction in La–Mg codoped multiferroic BiFeO₃ ceramics*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **603**: p. 224-229.
- .۸۰ Qi, X., et al., *Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(6): p. 062903.
- .۸۱ Banerjee, P. and A. Franco Jr, *Enhanced dielectric and magnetic properties in multiferroic Bi_{0.99}Y_{0.01}Fe_{0.99}Ni_{0.01}O₃ ceramic*. Materials Letters, 2016. **184**: p. 17-20.
- .۸۲ Mishra, M.K., et al., *Surface functionalization of BiFeO₃: A pathway for the enhancement of dielectric and electrical properties of poly (methyl methacrylate)–BiFeO₃ composite films*. Frontiers of Materials Science, 2017. **11**(1): p. 82-91.
- .۸۳ Rojac, T., et al., *Domain-wall conduction in ferroelectric BiFeO₃ controlled by accumulation of charged defects*. Nature materials, 2017. **16**(3): p. 322.
- .۸۴ Vijayasundaram, S.V., et al., *Substitution-driven enhanced magnetic and ferroelectric properties of BiFeO₃ nanoparticles*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **658**: p. 726-731.
- .۸۵ Darbeheshti, A., M.E. Ghazi, and M. Izadifard, *Investigation of structural, magnetic, and dielectric properties of Bi_{1-x}Ca_xFe_{1-y}Ni_yO₃ multi-ferroic prepared via a facile microwave-assisted method*. Materials Research Express, 2017. **4**(10): p. 106110.
- .۸۶ Ranjbar, M., M.E. Ghazi, and M. Izadifard, *Investigation of the annealing temperature effect on structural, morphology, dielectric and magnetic properties of BiFeO₃ nanoparticles*. Physica C: Superconductivity and its Applications, 2018. **549**: p. 73-76.
- .۸۷ Zhao, J., et al., *Effect of Ni substitution on the crystal structure and magnetic properties of BiFeO₃*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **557**: p. 120-123.
- .۸۸ Sun, Y., et al., *First principles study of the magnetic properties and charge transfer of Ni-doped BiFeO₃*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2018. **449**: p. 10-16.
- .۸۹ Khajonrit, J., et al., *Structure, characterization, and magnetic/electrochemical properties of Ni-doped BiFeO₃ nanoparticles*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2017. **8**(1): p. ۱۵۰۱۰, .
- .۹۰ Wang, Y.-H. and X. Qi, *The effects of nickel substitution on bismuth ferrite*. Procedia Engineering, 2012. **36**: p. 455-461.

Abstract;

In this research bismuth ferrite nano-particles (BiFeO_3) were synthesized using sol-gel method. In the first, the effects of drying temperatures of synthesized solution at 80, 100, 120 and 150 °C on the structural, optical, dielectric and magnetic properties of the fabricated nano particles were investigated. XRD and dielectric analyses show the sample dried at 120 °C have the most pure BFO phase less dielectric constant variation with increasing frequency from 20 to 10000 KHz.

FESEM images shows average grain size increases with increasing the drying temperature. Magnetic analysis indicates that all samples shows saturated magnetic hysteresis loops and the sample dried at 150 °C have much larger saturation magnetization compared to others which can be due to the presence of the magnetic secondary phases in this sample.

To modify the synthesise condition in order to decrease the impurity content, the drying temperature 120 °C was chosen and the effect of annealing temperatures on structural, morphology, dielectric and magnetic properties of the BiFeO_3 nano-particles were investigated. XRD analysis revealed that the sample annealed at 800 °C with about 1 percent secondary phase has the most purity content .

FESEM images revealed that average grain size increases with increasing the annealing temperature and the sample annealed at 800 °C has the largest grain size. Magnetic hysteresis loops measurements show the samples annealed at 500 °C to 700 °C present saturated magnetization while the sample annealed at 800°C shows a linear increase in magnetization with increasing the applied magnetic field. This linear behavior is due to the larger grain size, larger than the spiral spin structure's period, in this sample which shows bulk bismuth ferrite magnetic behavior .

In order to improve the magnetic property of the nanoparticles, the effects of Ni and Mg doping in Fe site of BiFeO_3 were examined. Drying temperature of 120°C and annealing temperature 800°C for 4 hours were chosen as a synthesis conditions. XRD results shows introducing Ni and Mg at Fe sites increase the impurity content in comparison with the un-

doped sample. Dielectric constant measurements indicate increasing the dielectric constant of the samples with doping. Investigation of the magnetic properties of the samples shows that substituting Ni^{+2} and Mg^{+2} at Fe^{+3} sites increase the ferromagnetic properties of the BFO which could be due to the difference of the magnetic moments of the substituted ion's with the Fe^{+3} ion or presence of the secondary phases in the doped samples.

Keywords: BiFeO_3 , Bismuth Ferrite, magnetoelectric coupling, multiferroic, ferroelectric, magnetic properties, dielectric properties, sol-gel method.



Shahrood University of Technology
Faculty of Physics and Nuclear Engineering

PhD Dissertation in Solid State Physics

**Synthesis and characterization of nanostructured multiferroics
based on BiFeO_3**

By: Mohammad Ranjbar

Supervisors:

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

Dr. Morteza Izadifard

February 2019