

بررسی اثر دمای خشک کردن بر ویژگی‌های ساختاری، دی‌الکتریکی، اپتیکی و مغناطیسی نانوذرات BiFeO_3 سنتز شده به روش سل-ژل

محمد رنجبر، محمدابراهیم قاضی*، مرتضی ایزدی فرد

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

(دریافت مقاله: ۹۶/۱/۱۶، نسخه نهایی: ۹۶/۵/۲۸)

چکیده: در این پژوهش اثر دمای خشک کردن بر ویژگی‌های ساختاری، دی‌الکتریکی، اپتیکی و مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت خالص تهیه شده به روش سل-ژل بررسی شد. نمونه‌ها با دماهای خشک کردن ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ °C و کلسینه در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۴ ساعت تهیه شدند. نتایج پراش پرتو ایکس تشکیل فاز پروسکایت BiFeO_3 با گروه فضایی $R3c$ را تایید کرد. همچنین نتایج نشان داد که بیشترین درصد خلوص BiFeO_3 با مقدار ۹۶٪ مربوط به نمونه خشک شده در دمای ۱۲۰ °C است. گاف نواری نمونه‌ها از ۱٫۸۹ تا ۲٫۰۷ eV به دست آمد که در توافق با مقادیر گزارش شده است. نمودار مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی نمونه‌ها در دمای اتاق نشان می‌دهد که همه نمونه‌ها دارای ویژگی فرومغناطیسی هستند.

واژه‌های کلیدی: فریت بیسموت؛ ویژگی‌های ساختاری؛ ویژگی دی‌الکتریکی؛ گاف نواری؛ ویژگی مغناطیسی.

مقدمه

افزایش درجات آزادی در مواد چند فروبی، به واسطه وجود همزمان بیش از یک نوع نظم فروبی در این مواد، در زمینه‌های گوناگون کاربردی مانند اسپینترونیکی، حافظه‌های الکتریکی نافرار، قطعات میکروالکترونیک، حسگرها، قطعات فتوولتایی و ریزموج و غیره زمینه گسترده‌ای از پژوهش‌ها را پیش روی این مواد گشوده است [۱-۴]. یکی از جذاب‌ترین پدیده‌ها در این مواد، اثر جفت‌شدگی مغناطو الکتریکی است که توانایی کنترل همزمان مغناطش و قطبش الکتریکی را فراهم می‌کند [۵]. در این میان، BiFeO_3 به عنوان یکی از محدود مواد چند فروبی که در دمای اتاق دارای هر دو نوع نظم الکتریکی و مغناطیسی است، مورد توجه بسیار قرار گرفته است. BiFeO_3 (BFO) که در دمای اتاق دارای فاز پادفرومغناطیس با دمای گذار $T_N \sim 640\text{K}$ و فاز فروالکتریک با دمای گذار $T_C \sim 1100\text{K}$

است به عنوان یک چند فروبی ویژه شناخته می‌شود که به دلیل داشتن دمای کار بالاتر از دمای اتاق بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۶-۸]. با وجود بررسی‌های فراوان بر این ماده، پژوهش پیرامون شکل‌های گوناگون BiFeO_3 مانند حالت کپه-ای، لایه‌های نازک، نانوذرات، نانومیله‌ها، نانو لوله‌ها و حتی نانو تسمه‌ها همچنان ادامه دارد. برخی از شرکت‌های بزرگ تولید کننده قطعات الکترونیکی پیشرفته نیز برای این ماده حساب ویژه‌ای باز کرده‌اند. برای مثال شرکت فوجیتسو در سال ۲۰۰۷ یک حافظه RAM فروالکتریک روانه بازار کرد که با استفاده از لایه‌ی نازک BiFeO_3 با آلایش Mn ساخته شده بود. نانوذرات BiFeO_3 یک نیمرسانا با لبه‌ی جذب در گستره مرئی است [۹].

در واقع این تقارن‌های بلوری هستند که امکان وجود قطبش فروالکتریک خالص را در این ترکیب ممکن می‌سازند.

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۳۷۳۱۵۰۵، نمابر: ۰۲۳۳۲۳۹۵۲۷۰، پست الکترونیکی: mghazi@shahroodut.ac.ir

ویژگی‌های این ماده داشته باشند، خالص سازی BiFeO_3 اهمیت بسیاری پیدا می‌کند.

البته سنتز فاز خالص BiFeO_3 مشکل است [۹،۶]. بیشتر برای سنتز این ماده از روش‌های حالت جامد و روش‌های شیمیایی استفاده می‌شود. در روش‌های حالت جامد از اکسیدهای جامد فلزهای آهن و بیسموت (BiFeO_3) و Fe_2O_3 به عنوان مواد اولیه استفاده می‌شود درحالی که در روش‌های شیمیایی عموماً از ترکیب‌های نیترا فلزها به عنوان مواد پایه استفاده می‌شود. نیاز به دمای بالا (در حدود 800°C) برای تشکیل بلور و نیاز به شستشو جهت حذف فازهای ناخواسته در روش‌های حالت جامد از یک سو و تشکیل فاز خالص تر BiFeO_3 در دماهای پایین به وسیله روش‌های شیمیایی از سوی دیگر، کاربرد این روش‌ها را در میان پژوهشگران با اقبال بیشتری مواجه کرده است [۱۱،۷،۶]. از جمله روش‌های شیمیایی به کار رفته روش گرمایی و روش احتراق ژل هستند که به ترتیب فشار بالای مورد نیاز و وجود فازهای ناخالصی از کاستی‌های این روش‌ها هستند [۶]. روش شیمیایی دیگری که مورد توجه بیشتری قرار گرفته است روش سل-ژل است که توانایی آن در تهیه فاز خالص تر BiFeO_3 توسط کارهای پژوهشی گوناگون تایید شده است [۶]. در کارهای گوناگون از مواد متفاوتی مانند اسید تارتاریک و اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس‌ساز برای روش سل-ژل به کار گرفته شده است [۱۱].

اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس‌ساز به دلیل دمای شکست و تجزیه پائینی (150°C) که دارد موجب می‌شود که بتوان فاز BiFeO_3 خالص را در دمای پائین‌تری تهیه کرد [۱۲]. این برتری اسید سیتریک می‌تواند نوید بخش این موضوع باشد که برای تهیه BiFeO_3 نیاز به دماهای بالا نداریم و در نتیجه می‌توانیم امیدوار باشیم که با این روش از کمبود بیسموت در واکنش، که به واسطه فراربودن بیسموت در دماهای بالا اتفاق می‌افتد، جلوگیری شود.

در میان پژوهش‌های انجام شده گزارش‌های اندکی در مورد بررسی شرایط دمایی تهیه نانوذرات فریت بیسموت با اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس‌ساز بر خلوص نانوذرات به چشم می‌خورد. بنابراین در این کار ما به بررسی تاثیر شرایط دمایی بر میزان خلوص، خواص ساختاری، ریخت‌شناسی، ویژگی‌های دی‌الکتریکی، خواص مغناطیسی و اپتیکی نانوذرات BiFeO_3 تهیه شده به روش سل-ژل با اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس‌ساز پرداختیم.

BFO در دمای اتاق دارای ساختار بلوری لوزی رخ کج شده با گروه فضایی $R3c$ است [۷، ۶]. در این ساختار کاتیون‌های Fe^{3+} و Bi^{3+} از جایگاه آرمانی خود نسبت به آنیون O^{2-} در راستای [111] جابه‌جا شده‌اند که همین جابه‌جایی نسبی یون-ها دلیل پیدایش ویژگی فروالکتریک در این ماده است [۲، ۱۰]. علاوه بر این، BiFeO_3 در دمای اتاق دارای نظم پادفرومغناطیس نوع G است که منجر به افزایش خطی مغناطش با افزایش میدان مغناطیسی اعمال شده می‌شود [۵-۷]. اما به دلیل ترکیب برهمکنش‌های تبادلی و برهمکنش‌های اسپین-مدار، اسپین هریک از زیرشبکه‌های پادفرومغناطیس اندکی از راستای آرمانی خود کج شده که همین کج‌شدگی موجب می‌شود که یک گشتاور مغناطیسی بسیار کوچک به صورت جبران نشده باقی بماند [۱۲، ۱۱]. این گشتاورهای مغناطیسی کوچک ناشی از کج‌شدگی گشتاورهای مغناطیسی زیرشبکه‌ها در ساختار بلوری BFO یک ساختار مغناطیسی مارپیچی^۱ با دوره تناوب 62nm شکل می‌دهند که در نتیجه باعث می‌شود که BFO در حالت کپه‌ای هیچ مغناطش باقی‌مانده‌ای نداشته باشد [۲، ۸]. در نتیجه بنابر گزارش‌های مختلف یکی از روش‌هایی که می‌تواند منجر به افزایش خاصیت فرومغناطیس در BiFeO_3 شود کاهش ابعاد دانه‌های نمونه تهیه شده به کمتر از دوره تناوب ساختار مارپیچی (کمتر از حدود 62 نانومتر) است [۲].

با وجود همگی برتری‌هایی که این ماده دارد باز هم مشکلاتی بر سر راه کاربردی کردن قطعات بر پایه‌ی BiFeO_3 وجود دارد. از جمله این مشکلات می‌توان به رسانایی بالایی که در بیشتر شکل‌های این ماده وجود دارد و تشکیل فازهای ناخواسته در مراحل سنتز این ماده اشاره کرد [۳-۸]. از جمله فراورده‌های ثانویه معمول در تهیه نانوذرات خالص آلایش یافته BiFeO_3 می‌توان به $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ، $\text{Bi}_{25}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$ ، $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ و اکسیدهای فلزی مثل Bi_2O_3 یا Fe_2O_3 و حتی یک پوسته بی-شکل به ضخامت ۱ تا ۲ نانومتر پیرامون این نانو ذرات اشاره کرد [۹]. برای نمونه فاز دوم $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ پیشتر به عنوان یک ساختار نامغناطیسی مطرح بود. اما به تازگی پژوهش‌های ژانگ و همکارانش نشان داد که این فاز به دلیل وجود اسپین‌های جبران نشده‌ی سطحی بر سطح نانوبلورهای پادفرومغناطیس $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ از خود ویژگی‌های مغناطیسی نشان می‌دهد [۱۱]. از آنجا که فراورده‌های ثانویه‌ی واکنش می‌توانند تاثیر زیادی بر

1- Spiral spin structure

روش بررسی

در این مقاله برای تهیه نانوذرات فریت بیسموت به روش سل-ژل از نیترات‌های فلزی، اسید سیتریک و دومتوکسی اتانول به عنوان مواد اولیه استفاده شد. ابتدا مقادیر مولی مناسب از نیترات‌های فلزی (نیترات بیسموت $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Sigma Aldrich 99.99% و نیترات آهن $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Merck 99.5%) اتانول (99% Merck) در ۲-ممتوکسی اتانول حل شده و برای ۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. با افزودن ۲-ممتوکسی اتانول، غلظت محلول نهایی ۰/۳ مولار تنظیم شد. پس از این مرحله با افزودن مقداری محلول آمونیاک (Ammunia 25% Merck) pH محلول در حدود ۱ تنظیم گردید. افزودن آمونیاک به محلول باید به صورت قطره قطره و با همزدن شدید انجام شود. سپس اسید سیتریک با نسبت سیترات به نیترات ۱:۱ با نیترات‌های فلزی به عنوان عامل کمپلکس‌ساز به محلول افزوده شد. سرانجام محلول برای مدت ۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای اتاق قرار گرفت. محلول نهایی در حمام روغن در دماهای ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ درجه سانتیگراد خشک و سپس همه نمونه‌ها در دمای 500°C برای مدت ۴ ساعت کلسینه شدند.

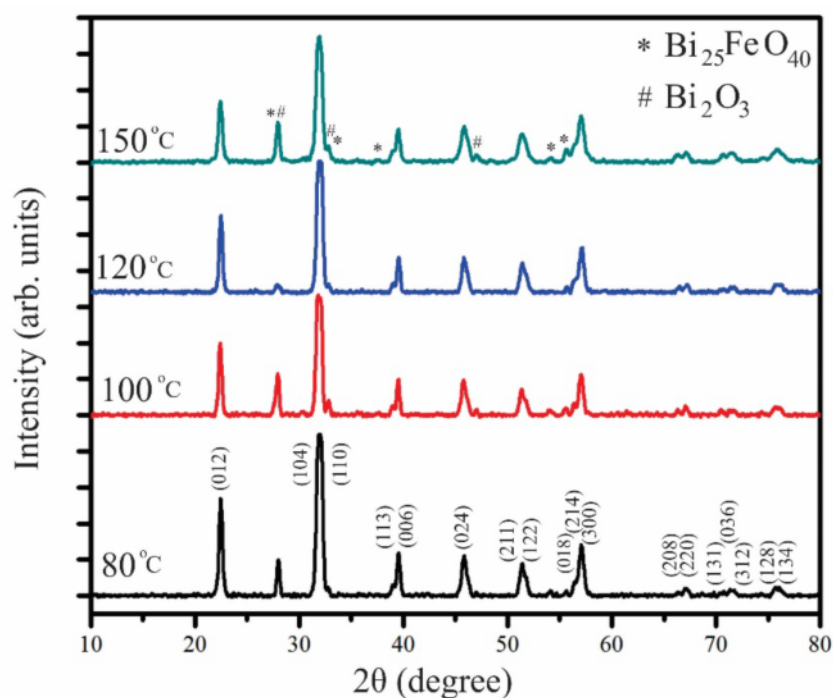
برای بررسی ویژگی‌های دی‌الکتریک نمونه‌ها، پودر BiFeO_3 با مقدار بسیار کمی پلی وینیل الکل (PVA) مرطوب شده و در یک قالب استوانه‌ای با شعاع ۶ میلی متر و ارتفاع حدود ۱ میلی متر برای مدت ۲۰ ثانیه با فشار ۱۰ تن قرار گرفته و سپس برای مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد گرما داده شد تا پلی وینیل الکل حذف شود. سپس با روش کندوپاش بر هر دو سمت قرص‌های تهیه شده لایه‌هایی از طلا با ضخامت حدود ۲۰۰nm به عنوان الکتروود رسانا لایه نشانی شد. برای ایجاد اتصال الکتریکی نیز از چسب نقره استفاده گردید.

ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها با دستگاه پراش پرتوی ایکس D8-Advanced Bruker (XRD) با تابش CuK_α با طول موج $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ در گستره 2θ ۱۰ تا ۸۰ درجه با گام 0.04° درجه بر ثانیه مورد بررسی قرار گرفت. ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها با یک دستگاه امپدانس سنسج، ویژگی‌های اپتیکی با دستگاه طیف‌سنج UV-vis (Uv1800 Shimadzu)، ریخت‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, 15

kV, TESCAN) و ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها با دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM, Meghnatis. Daghigh Kavir Co., Kashan) بررسی شد.

بحث و بررسی

شکل ۱ الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه‌های سنتز شده با دماهای خشک کردن متفاوت و دمای کلسینه 500°C را نشان می‌دهد. فاز غالب تمام نمونه‌ها فاز ششگوشی با گروه فضایی R3c است (PDF 01-086-1518). در الگوها، قله‌های پراش فازهای ناخالصی نیز مشخص شده‌اند. درصد خلوص نمونه‌های خشک شده در دماهای متفاوت با استفاده از سطح زیر قله‌های پراش مربوط به فاز BiFeO_3 خالص نسبت به سطح کل زیر منحنی قله‌های پراش پرتو ایکس، محاسبه شده که نتایج در جدول ۱ آمده است. درصد خلوص برای نمونه‌های خشک شده در دماهای ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ درجه سانتیگراد به ترتیب برابر با ۹۴/۰، ۸۶/۸، ۹۶/۷ و ۸۴/۰ درصد بدست آمد. الگوهای پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که در نمونه خشک شده در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد شدت قله‌های مربوط به فاز ناخالصی Bi_2O_3 نسبت به نمونه‌های خشک شده در دمای ۱۰۰ و ۱۵۰ درجه سانتیگراد بسیار کمتر است. محیط اسیدی محلول می‌تواند مستعد توزیع نایک‌نواخت و کمبود کاتیون در برخی بخش‌های زیروژل و در نتیجه تشکیل فازهای با نسبت کاتیونی ناهنجار در پودر خشک شده باشد. این فازهای ناهنجار همان فراورده‌های ثانویه ناخواسته و شامل فازهای $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ و $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ هستند. در محیط اسیدی محلول $\text{Bi}(\text{III})$ فرآیند بسپارش میان‌مولکولی یون‌های هیدراته روی داده و اجزاء کاتیونی چند هسته‌ای مانند $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{+6}$ و $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3]^{+5}$ تشکیل می‌شود [۹]. این اجزاء چند هسته‌ای خوشه‌هایی را تشکیل می‌دهند و سرانجام این خوشه‌های چند هسته‌ای پس از پخت به فازهای a - Bi_2O_3 و β و یا حتی فازهای سه‌تایی با فراوانی بیسموت مانند $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ تجزیه می‌شوند [۹]. هنگامی که در قسمتی از واکنش با فراوانی بیسموت مواجه هستیم (در بخش‌های خوشه‌های بیسموت) در بخش دیگری از واکنش به ناچار با کمبود بیسموت روبرو بوده و در نتیجه فازی با فراوانی آهن مانند $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ شکل می‌گیرد. میانگین اندازه‌ی بلورکها (D) برای نمونه‌های گوناگون به کمک رابطه شرر (رابطه ۱) و قله‌های (۰۱۲)، (۰۱۴) و (۱۱۰) محاسبه شد که نتایج بدست آمده در جدول ۱ آمده است.



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های خشک شده در دماهای ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ درجه سانتیگراد و کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد.

جدول ۱ پارامترهای شبکه ششگوشی و درصد فازی BFO نمونه‌ها، اندازه متوسط بلورک‌ها و دانه‌ها که به ترتیب از نتایج XRD و SEM به دست آمده‌اند.

دمای خشک سازی	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	اندازه متوسط بلورک‌ها (nm)	مقدار فاز BFO (%)	اندازه متوسط دانه‌ها (nm)	حجم یاخته یک (Å ³)
۸۰	۵,۵۶۷	۱۳,۸۱۰	۲۴,۰۰	۹۴,۰	۴۰	۳۷۰,۶۵۳۵
۱۰۰	۵,۵۷۰	۱۳,۸۹۱	۲۸,۲۷	۸۶,۸	۴۳	۳۷۳,۱۴۸۸
۱۲۰	۵,۵۶۲	۱۳,۸۱۳	۲۴,۶۷	۹۶,۷	۳۵	۳۷۰,۱۴۷۸
۱۵۰	۵,۵۷۲	۱۳,۸۳۷	۲۴,۱۰	۸۴,۰	۵۳	۳۷۲,۱۲۱۱

چنانکه مشاهده می‌شود برای همه نمونه‌ها اندازه‌ی بلورک‌ها کمتر از اندازه‌ی دوره مسیر مارپیچی نظم فضایی گشتاورهای مغناطیسی (۶۲ nm) است و بنابراین انتظار داریم در نمونه‌های سنتز شده ویژگی فرومغناطیسی ضعیف را ببینیم.

در شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در گستره ۳۱ تا $2\theta = 33^\circ$ نشان داده شده است. دیده می‌شود که قله‌های (۱۰۴) و (۱۱۰) اندکی به سمت زاویه‌های کوچکتر انتقال پیدا کرده و فاصله آنها کاهش یافته است نشانگر انتقال فاز از ششگوشی به راستگوشی است [۱۲]. این نتایج بیانگر شروع انتقال فاز با افزایش دمای خشک کردن است. مقادیر ثابت‌های

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

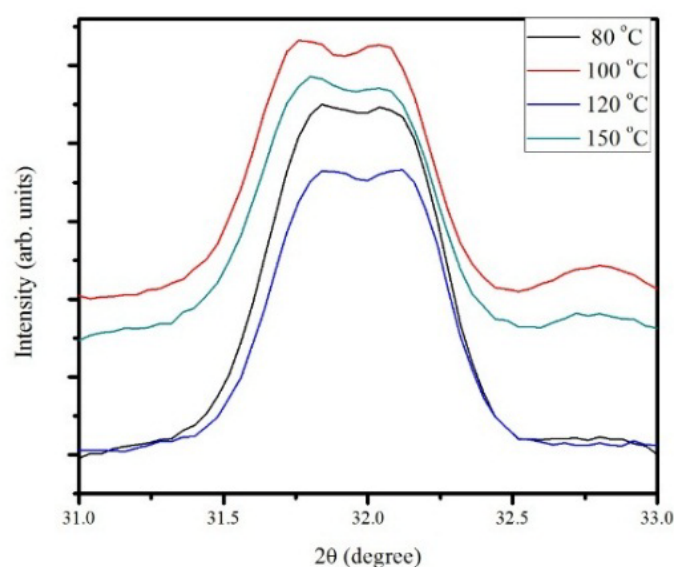
در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس، β پهنا در نیم ارتفاع بیشینه (FWHM)، θ زاویه براگ و k ثابتی است که مقدار آن ۰/۹ اختیار شده است [۱۳]. ثابت‌های شبکه با محاسبه فاصله بین صفحه‌های بلوری (d_{hkl}) به کمک رابطه براگ و استفاده از رابطه (۲) [۱۴] برای ساختار محاسبه شد که نتایج در جدول ۱ آمده است.

$$\frac{1}{d_{[hkl]}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

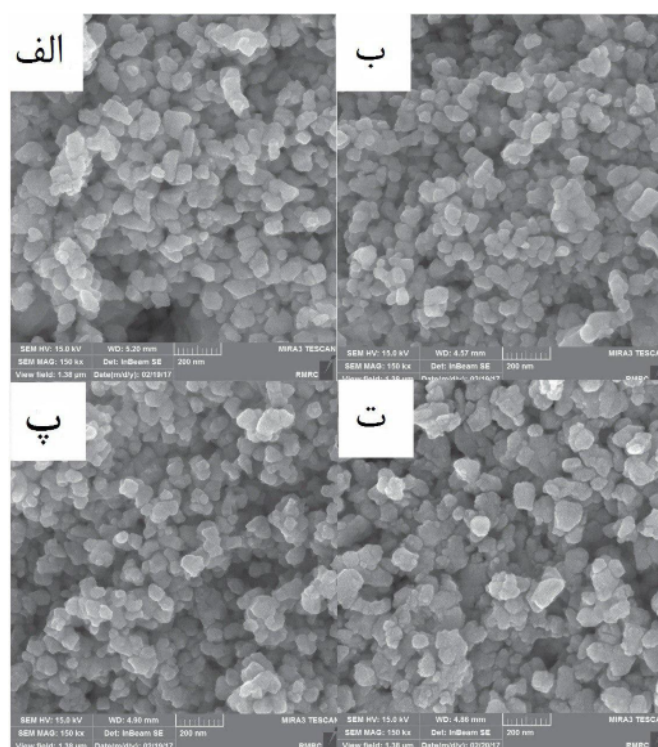
شکل ۳ نشان داده شده است. دیده می‌شود که با افزایش دمای خشک‌سازی، توزیع اندازه دانه‌ها یکنواخت‌تر شده و نمونه ی خشک شده در دمای 150°C دارای دانه‌های بزرگتری است. اندازه متوسط دانه‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

شبکه محاسبه شده در توافق با مقادیر گزارش شده بوده [۱۲،۶] و تغییرات اندک در مقادیر ثابت‌های شبکه نمونه‌ها دلیل وجود مقدار کمی فازهای ناخالصی است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) (با بزرگ‌نمایی 200nm) تهیه شده از نمونه‌ها در



شکل ۲ الگوهای پراش پرتوی ایکس برای نمونه‌های خشک شده در دماهای مختلف در گستره $2\theta = 33^{\circ}$ تا 31° .

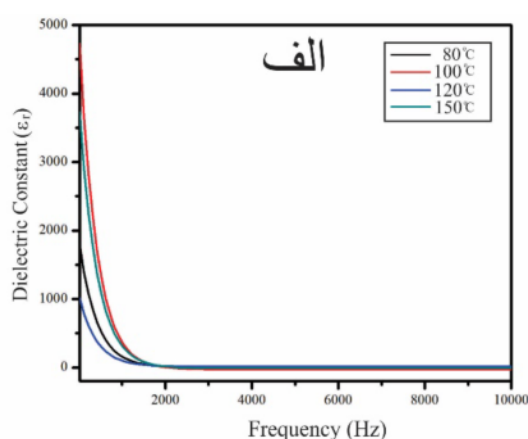
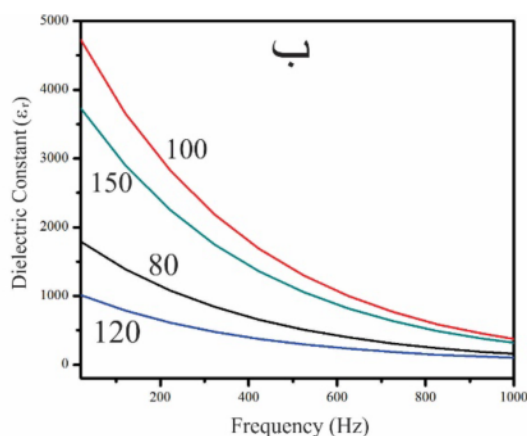


شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌های خشک شده در دمای الف) ۸۰ (ب) ۱۰۰ (پ) ۱۲۰ و ت) ۱۵۰ درجه سانتیگراد.

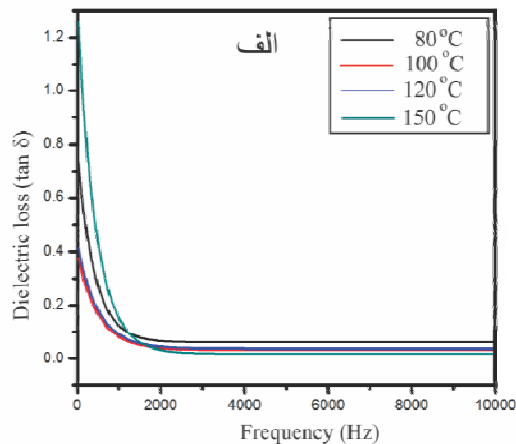
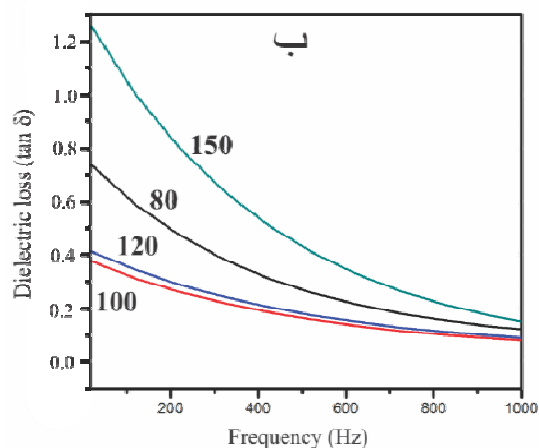
عمده‌ای دارند، کمتر بودن تغییرات ضریب دی‌الکتریک نمونه خشک شده در دمای 120°C نسبت به نمونه‌های دیگر در این گستره، به کمتر بودن نقایص باردار و بارهای فضایی در این نمونه مربوط است [۱۹]. این موضوع می‌تواند موجب کاهش جریان نشتی در نمونه نیز شود.

با توجه به شکل ۵ دیده می‌شود که نمونه خشک شده در 100°C کمترین مقدار اتلاف را در بین نمونه‌ها دارد و نمونه خشک شده در 120°C با اختلاف اندکی در جایگاه بعدی قرار دارد. با وجود این، با توجه به شکل ۴ مشخص است که نمونه خشک شده در 100°C پراکندگی دی‌الکتریک بسیار بیشتری نسبت به نمونه 120°C دارد، که به معنی ضریب دی‌الکتریک بسیار بزرگ در بسامدهای پایین و ضریب دی‌الکتریک پایین در بسامدهای بالا است [۱۹].

شکل‌های ۴ و ۵ تغییرات ضریب دی‌الکتریک و تانژانت اتلاف دی‌الکتریکی نمونه‌ها را برحسب بسامد نشان می‌دهد. در بسامدهای کم، ضریب دی‌الکتریک تمام نمونه‌ها با افزایش بسامد کاهش می‌یابد. در این گستره بسامدی مرزهای دانه‌ها و دیگر نقایص باردار (مانند تهی‌جاها یا اکسیژنی) تاثیر عمده‌ای دارند [۱۵-۱۷]. اما در بسامدهای بالا ضریب دی‌الکتریک و تانژانت اتلاف دی‌الکتریکی تقریباً مستقل از بسامد هستند. این رفتار به این دلیل است که در بسامدهای پایین بارهای فضایی فرصت هماهنگ شدن با شرایط را دارند اما در بسامدهای بالا بارهای فضایی نمی‌توانند تغییرات سریع میدان اعمالی را دنبال کنند [۱۸]. قطبش بارهای فضایی نقش مهمی بر ضریب و تانژانت اتلاف دی‌الکتریکی دارند. از آنجا که در گستره بسامد-های کم، بارهای فضایی مانند تهی‌جاها یا اکسیژنی نقش



شکل ۴ تغییرات ضریب دی‌الکتریک نمونه‌های خشک شده در دماهای ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ درجه سانتیگراد (الف) در گستره ۲۰ تا ۱۰۰۰۰ هرتز، (ب) در گستره ۲۰ تا ۱۰۰۰ هرتز.



شکل ۵ تغییرات تانژانت اتلاف دی‌الکتریکی نمونه‌های خشک شده در دماهای ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ درجه سانتیگراد (الف) در گستره ۲۰ تا ۱۰۰۰۰ هرتز، (ب) در گستره ۲۰ تا ۱۰۰۰ هرتز.

است. این بررسی نشان می‌دهد که گاف نواری نمونه‌ها تا حدودی به دمای خشک‌سازی آن‌ها بستگی دارد. بیشترین و کمترین گاف نواری به دست آمده به ترتیب مربوط به نمونه‌های خشک شده در دماهای ۱۰۰ و ۸۰ °C هستند. مقدار گاف نواری نمونه‌ها در توافق با مقادیر گزارش شده برای نانو-ساختارهای BFO (۱/۸ eV تا ۲/۴ eV) است [۲۳-۲۵]. بررسی منحنی‌های تائوک نشان می‌دهد که در گستره‌ی انرژی‌های کمتر از حدود ۱/۹ eV (انرژی‌های کمتر از گاف نواری) گذارهای جذبی دیگری نیز روی داده است (در حدود انرژی ۱/۵ eV) که مربوط به حضور حالت‌های الکترونی و در نتیجه گذارهای الکترونی ناشی از آن‌ها در این گستره انرژی است. حضور این حالت‌های الکترونی می‌تواند بدلیل حضور تهی-جاهای اکسیژن و دیگر نقص‌های شبکه‌ای در ساختار BiFeO₃ باشد که معمولاً در بیشتر اکسیدها گزارش می‌شود [۲۶، ۲۷]. تهی‌جاهای اکسیژن معمولاً می‌توانند حالت‌های جایگزیده در گاف نواری ایجاد کنند چرا که بار خالص مثبت (مانند تهی‌جای وابسته به آنیون‌های اکسیژنی) باعث می‌شود که کاتیون‌های همجوار از جایگاه تهی جا دور شده و در نتیجه ترازهای انرژی وابسته به این ناخالصی‌ها ایجاد شده و تعداد آنها افزایش یابد.

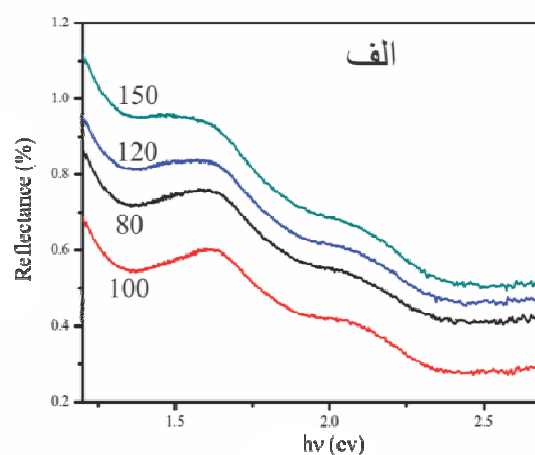
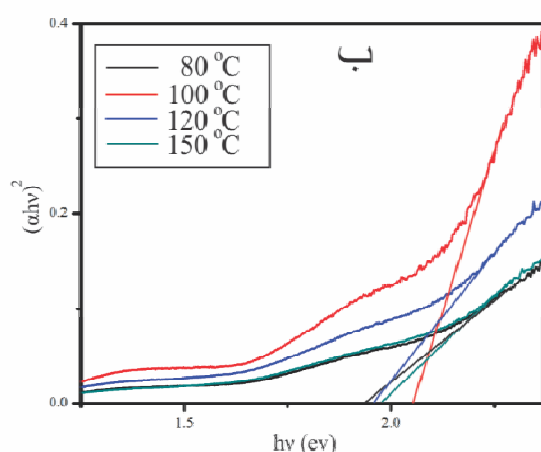
برای بررسی ویژگی‌های اپتیکی نمونه‌ها، تغییرات بازتابندگی از سطح نمونه‌ها در گستره طول موجی ۴۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. در شکل ۶ (الف) نمودار بازتابندگی از سطح نمونه‌ها در گستره انرژی ۱/۲۵ تا ۳ eV نشان داده شده است. چنانکه دیده می‌شود رفتار طیف بازتابی نمونه‌ها در گستره انرژی بررسی شده تقریباً یکسان بوده اما میزان بازتاب با توجه به دمای خشک‌سازی تغییر کرده است. بیشترین و کمترین بازتاب‌ها به ترتیب مربوط به نمونه‌های خشک شده در دماهای ۱۵۰ °C و ۱۰۰ °C است. برای محاسبه گاف نواری نمونه‌ها می‌توان از تابع کوبلاک-مانک که با جذب اپتیکی (α) متناسب است، استفاده کرد [۲۰]؛

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

که در آن R مقدار بازتاب نمونه در یک طول موج مشخص است. از آن‌جا که BFO یک نیم‌رسانا با گاف نواری مستقیم است [۲۱-۲۲]، پس با رسم نمودار تائوک (شکل ۶) با رابطه‌ی زیر و برونمایی بخش خطی این نمودار تا محور انرژی می‌توان گاف نواری نمونه‌ها را بدست آورد؛

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

در این رابطه A یک مقدار ثابت و $h\nu$ انرژی فوتون فرودی است. مقادیر گاف نواری بدست آمده در جدول ۲ گزارش شده



شکل ۶ الف) طیف‌های بازتابی و ب) نمودار تائوک نمونه‌های خشک شده در ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ درجه سانتیگراد.

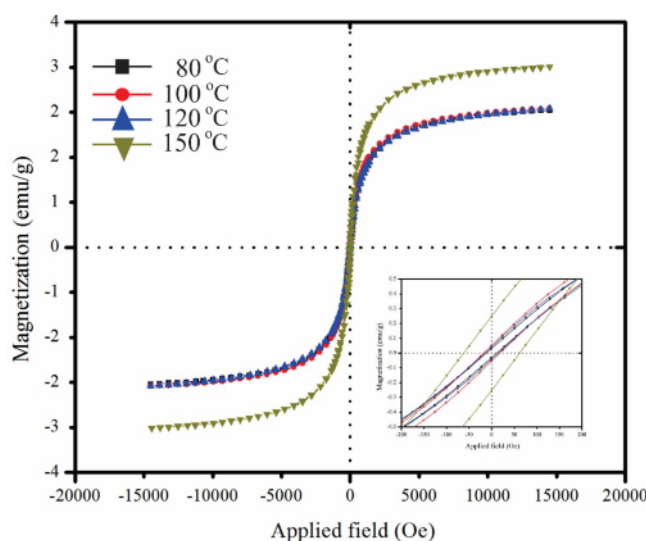
جدول ۲ گاف انرژی نواری بدست آمده برای نمونه‌های خشک شده در دماهای مختلف.

دمای خشک سازی	۸۰	۱۰۰	۱۲۰	۱۵۰
E_g (eV) (± 0.03 eV)	۱/۸۹	۲/۰۷	۱/۹۰	۱/۹۱

فرومغناطیس ضعیف در BFO است [۳۱،۳۰]. از سوی دیگر ساختار مارپیچی اسپینی با دوره نوسان ۶۲ نانومتر در BiFeO_3 موجب صفر شدن مغناطش نمونه در مقیاس ماکروسکوپی می‌شود. بر اساس آنچه در مقالات گزارش شده است یکی از راه‌های افزایش ویژگی فرومغناطیسی در نمونه‌های فریت بیسموت، کوچکتر کردن اندازه دانه‌ها نسبت به دوره نوسان ساختار مارپیچی اسپینی (۶۲ nm) است که به دلیل ناتمام ماندن دوره چرخش ساختار اسپینی، مغناطش خالص نمونه صفر نخواهد شد و برعکس با افزایش اندازه دانه، مغناطش کاهش می‌یابد [۳۲]. برای مثال در مرجع [۳۳] اشاره شده است که با افزایش اندازه دانه از ۱۴ تا ۲۴۵ نانومتر در نمونه BFO، مغناطش بیشینه نمونه از حدود ۱/۵ به کمتر از ۱ emu/g می‌رسد. داده‌های جدول ۳ نشان می‌دهد که نمونه خشک شده در 150°C با وجود اینکه اندازه دانه بزرگتری دارد، مغناطش و وادارندگی آن به طور غیرمنتظره‌ای افزایش یافته است. با در نظر گرفتن اینکه نمونه خشک شده در 150°C نسبت به دیگر نمونه‌ها دارای درصد بیشتری حاوی فاز ثانویه $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ است و با توجه به اینکه این فاز ناخواسته در دمای اتاق یک فاز ابرپارامغناطیس با ساختار مکعبی است [۳۴] و در مراجع مختلف از جمله [۳۵] مقادیر مغناطش اشباع بیش از ۵ emu/g در دمای اتاق برای این فاز گزارش شده است، این افزایش مغناطش در نمونه 150°C احتمالاً می‌تواند بدلیل حضور این فاز ناخالصی مغناطیسی در نمونه باشد.

برای بررسی رفتار مغناطیسی نمونه‌ها، حلقه پسماند مغناطیسی آن‌ها در دمای اتاق با دستگاه VSM ثبت شد که در شکل ۷ نشان داده شده‌اند، دیده می‌شود که تمام نمونه‌های سنتز شده از خود ویژگی فرومغناطیس ضعیف را نشان می‌دهند. نتایج بررسی‌ها نشان داده است که این ترکیب در حالت کپه‌ای پادفرومغناطیس است و در صورتی که ابعاد بلورک‌ها از حدی کوچکتر شوند رفتار فرومغناطیس ضعیف از خود نشان می‌دهند [۱۲]. پس وجود رفتار فرومغناطیس می‌تواند به دلیل اندازه کوچک بلورک‌ها و توقف ساختار مارپیچی اسپینی در نمونه‌ها باشد [۱۱]. مشخصه‌های مغناطیسی نمونه‌های خشک شده در دماهای مختلف که از نمودارهای شکل ۷ به دست آمده‌اند، در جدول ۳ ارائه شده است. مغناطش اشباع نمونه‌ها بین ۲ تا ۳ emu/g است که مقدار نسبتاً بزرگی برای BFO خالص است. در مرجع [۲۸] برای BFO خالص در میدان‌های اعمالی حدود 20 KOe مغناطش اشباع حدود 0.3 emu/g و در مرجع [۲۹] برای این ترکیب که در طیف XRD آن آثاری از فازهای ثانویه نیز مشاهده شده است، مغناطش اشباع بیشتر از 1 emu/g در میدان‌های اعمالی حدود 30 KOe گزارش شده است.

اسپین‌های یون‌های آهن در فریت بیسموت (با نظم پادفرومغناطیس نوع G) به دلیل برهمکنش دزیالوشینسکی-موریا اندکی از راستای آرمانی پادفرومغناطیس کج شده‌اند که همین کج‌شدگی اسپین‌ها موجب بوجود آمدن خاصیت



شکل ۷ حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های خشک شده در دماهای ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و 150°C درجه سانتیگراد. شکل داخلی این حلقه‌ها را در نواحی میدان کم نشان می‌دهد.

جدول ۳ مشخصه‌های مغناطیسی نمونه‌های خشک شده در دماهای مختلف.

میدان وادارندگی (Oe)	مغناطش مانده (emu/g)	مغناطش اشباع (emu/g)	دمای خشک سازی (°C)
۱۱،۵۹	۰،۳۰۳	۲،۴۲	۸۰
۲۰،۵۱	۰،۵۱۳	۲،۴۵	۱۰۰
۱۷،۰۲	۰،۴۲۵	۲،۴۴	۱۲۰
۶۳،۸۵	۰،۲۵۰۰	۳،۱۹	۱۵۰

برداشت

در این پژوهش نانوذرات فریت بیسموت به روش سل-ژل تهیه شدند. بررسی‌های ساختاری نشان دادند که نمونه تهیه شده با دمای خشک‌سازی 120°C و کلسینه در دمای کلسینه 500°C دارای بیشترین فاز مورد نظر BiFeO_3 است و نسبت به بقیه‌ی نمونه‌ها دانه‌های یکنواخت‌تری دارد. ثابت دی-الکتریک و تانژانت اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها بررسی و مشخص شد که نمونه خشک شده در 120°C درجه سانتیگراد دارای کمترین مقدار ثابت دی‌الکتریک در گستره بسامدهای پایین است که این می‌تواند به کاهش نقص‌های باردار مثل تهی-جا‌های اکسیژنی، در نمونه خشک شده در 120°C مربوط شود. گاف نواری نمونه‌های تهیه شده میان 1.89 تا 2.07 eV بدست آمد که نشان می‌دهد BiFeO_3 می‌تواند در قطعات اپتوالکترونیک نیز کاربرد داشته باشد. بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها نشان داد که تمام نمونه‌ها دارای ویژگی فرومغناطیس ضعیف هستند و نمونه خشک شده در 150°C درجه سانتیگراد بیشترین مقدار مغناطش اشباع و میدان وادارندگی را داراست که می‌تواند به وجود فازهای ناخواسته مغناطیسی در این نمونه مربوط باشد.

مراجع

- co-substituted BiFeO_3 nanoparticles*", Materials Letters 171 (2016) 34-37.
- [5] Gowrishankar M., Rajan Babu D., Madeswaran S., "Effect of Gd-Ti co-substitution on structural, magnetic and electrical properties of multiferroic BiFeO_3 ", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 418 (2016) 54-61.
- [6] Wang X., Zhang Y. G., Wu Z., "Magnetic and optical properties of multiferroic bismuth ferrite nanoparticles by tartaric acid-assisted sol - gel strategy", Materials Letters, 64 (2010) 486-488
- [7] Wang J., Wei Y., Zhang J., Ji L., Huang Y., Chen Z., "Synthesis of pure-phase BiFeO_3 nanopowder by nitric acid-assisted gel." Materials Letters 124 (2014) 242-244.
- [8] Han Y., Mao W., Quan C., Wang X., Yang J., Yang T., Huang W., "Enhancement of magnetic and ferroelectric properties of BiFeO_3 by Er and transition element (Mn, Co) co-doping", Materials Science and Engineering: B 188 (2014) 26-30.
- [9] Ortiz-Quinonez J. L., Díaz D., Zumeta-Dubé I., Arriola-Santamaría H., Betancourt I., Santiago-Jacinto P., Nava-Etzana N., "Easy synthesis of high-purity BiFeO_3 nanoparticles: new insights derived from the structural, optical, and magnetic characterization", Inorganic chemistry 52, no. 18 (2013) 10306-10317.
- [10] Ederer C., Spaldin N. A., "Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite", Physical Review B 71, no. 6 (2005) 060401.
- [11] Rojas-George G., Concha-Balderrama A., Silva J., Fuentes L., Reyes-Rojas A., "Elucidating the real effect of Ba and Co doping on the magnetic and optical properties of BiFeO_3 ", Ceramics International 41, no. 7 (2015) 9140-9145.
- [12] Hasan M., Islam M. F., Mahbub R., Hossain M. S., Hakim M. A., "A soft chemical route to the synthesis of BiFeO_3 nanoparticles with enhanced magnetization", Materials Research Bulletin 73 (2016) 179-186.
- [13] Scherrer P., Göttinger Nachrichten Math. Phys. 2, (1918) 98.
- [1] Quan C., Han Y., Gao N., Mao W., Zhang J., Yang J., Huang W., "Comparative studies of pure, Ca-doped, Co-doped and co-doped BiFeO_3 nanoparticles." Ceramics International 42, no. 1 (2016) 537-544.
- [2] Afzal A. M., Umair M., Dastgeer G., Rizwan M., Yaqoob M. Z., Rashid R., Munir H. S., "Effect of O-vacancies on magnetic properties of bismuth ferrite nanoparticles by solution evaporation method", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 399 (2016) 77-80.
- [3] Priya A., Sathiya IB Shameem Banu, Shahid Anwar, "Investigation of multiferroic properties of doped BiFeO_3 - BaTiO_3 composite ceramics", Materials Letters 142 (2015) 42-44.
- [4] Gowrishankar M., Rajan Babu D., Saravanan P., "Room temperature multiferroism in La and Ti

- [25] Chen P., Xu X., Koenigsmann C., Santulli A. C., Wong S. S., Musfeldt J. L., "Size-dependent infrared phonon modes and ferroelectric phase transition in BiFeO_3 nanoparticles", Nano letters 10, no. 11 (2010) 4526-4532.
- [26] Clark S. J., Robertson J., "Band gap and Schottky barrier heights of BiFeO_3 ", Applied physics letters 90, no. 13 (2007) 132903.
- [27] Ramachandran B., Dixit A., Naik R., Lawes G., Rao M. R., "Charge transfer and electronic transitions in polycrystalline BiFeO_3 ", Physical Review B 82, no. 1 (2010) 012102.
- [28] Rahimkhani M., Sanavi Khoshnood D., "The Influence of La and Ho Substitution on Structural, Micro Structural and Magnetic Properties of BiFeO_3 Nanopowders", Procedia Materials Science 11 (2015): 238-241.
- [29] Azough F., Freer R., Thrall M., Cernik R., Tuna F., Collison D., "Microstructure and properties of Co-, Ni-, Zn-, Nb-and W-modified multiferroic BiFeO_3 ceramics", Journal of the European Ceramic Society 30.3 (2010): 727-736.
- [30] Li M., Ning M., Ma Y., Wu Q., Ong C. K., "Room temperature ferroelectric, ferromagnetic and magnetoelectric properties of Ba-doped BiFeO_3 thin films", Journal of Physics D: Applied Physics 40.6 (2007): 1603.
- [31] Wang T., Xu T., Gao S., Song S. H., "Effect of Nd and Nb co-doping on the structural, magnetic and optical properties of multiferroic BiFeO_3 nanoparticles prepared by sol-gel method", Ceramics International 43.5 (2017): 4489-4495.
- [32] Ye W., Tan G., Dong G., Ren H., Xia A., "Improved multiferroic properties in (Ho, Mn) co-doped BiFeO_3 thin films prepared by chemical solution deposition", Ceramics International 41.3 (2015): 4668-4674.
- [33] Park T. J., Papaefthymiou G. C., Viescas A. J., Moodenbaugh A. R., Wong S. S., "Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO_3 nanoparticles", Nano letters 7.3 (2007): 766-772.
- [34] Wang X., Mao W., Wang Q., Zhu Y., Min Y., Zhang J., Yang T., Yang J., Li X., Huang W., "Low-temperature fabrication of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ /rGO nanocomposites with efficient photocatalytic performance under visible light irradiation", RSC Advances 7.17 (2017): 10064-10069.
- [35] Köferstein R., Buttlar T., Ebbinghaus S. G., "Investigations on $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ powders synthesized by hydrothermal and combustion-like processes", Journal of Solid State Chemistry 217 (2014) 50-56.
- [14] Gonzalez Szwacki N., Szwacka T., "Basic Elements of Crystallography", by Pan Stanford publishing, (2010) (book).
- [15] Singh S. K., Maruyama K., Ishiwara H., "Reduced leakage current in La and Ni co-doped BiFeO_3 thin films", Applied Physics Letters 91.11 (2007): 112913.
- [16] Wang T., Song S. H., Wang M., Li J. Q., Ravi M., "Effect of annealing atmosphere on the structural and electrical properties of BiFeO_3 multiferroic ceramics prepared by sol-gel and spark plasma sintering techniques", Ceramics international 42.6 (2016): 7328-7335.
- [17] Zhu C. M., Wang L. G., Tian Z. M., Luo H., Bao D. L. G. C., Yin C. Y., Huang S., Yuan S. L., "Effect of annealing temperature on the multiferroic properties of 0.7 BiFeO_3 -0.3 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ solid solution prepared by sol-gel method", Ceramics International 42.3 (2016): 3930-3937.
- [18] Dhana lakshmi B., Kollu P., Rao B. P., Rao P. S., "Impedance spectroscopy and dielectric properties of multiferroic $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{FeO}_3 - \text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composites." Ceramics International 42.2 (2016): 2186-2197.
- [19] Godara S., Kumar B., "Effect of Ba-Nb co-doping on the structural, dielectric, magnetic and ferroelectric properties of BiFeO_3 nanoparticles", Ceramics International 41, 5 (2015) 6912-6919.
- [20] Wendlandt Wesley William, Harry G. Hecht., "Reflectance spectroscopy", New York: Interscience, (1966) (Book).
- [21] Huang D., Deng H., Yang P., Chu J., "Optical and electrical properties of multiferroic bismuth ferrite thin films fabricated by sol-gel technique", Materials Letters 64.20 (2010): 2233-2235.
- [22] Xu Y., Shen M., "Structure and optical properties of nanocrystalline BiFeO_3 films prepared by chemical solution deposition", Materials Letters 62.20 (2008): 3600-3602.
- [23] Bhushan B., Wang Z., Tol J., S Dalal N., Basumallick A., Vasanthacharya N. Y., Sanjay Kumar S., Das D., "Tailoring the magnetic and optical characteristics of nanocrystalline BiFeO_3 by Ce doping", Journal of the American Ceramic Society 95, no. 6 (2012) 1985-1992.
- [24] Arora M., Sati P. C., Chauhan S., Chhoker S., Panwar A. K., Kumar M., "Structural, optical and multiferroic properties of BiFeO_3 nanoparticles synthesized by soft chemical route", Journal of superconductivity and novel magnetism 26, no. 2 (2013) 443-448.