تهیه نانوساختارهای چند فروئیک $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ به روش سل-ژل و بررسی ویژگی‌های ساختاری،
مغناطیسی و دی‌الکتریکی آن‌ها

سید ابراهیم موسوی قهفرخی*، مریم عادل

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۷/۱۸، نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۱۰/۲۵)

چکیده: در این پژوهش، فریت بیسموت (BiFeO_3) آلییده با مس $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ با مقادیر مس ۰/۳۰ و ۰/۲۵، ۰/۲۰، ۰/۱۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵ $y =$ به روش سل-ژل در دمای 650°C و زمان ۶۰ دقیقه تهیه شد. با روش‌های پراش پرتوی ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX)، ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها بررسی گردید. بررسی نشان داد که با افزودن Cu درصد فاز فریت بیسموت کم و فازهای ثانویه چون Bi_2O_3 ، Bi_2CuO_4 و $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{13}$ بیشتر شده است. ویژگی‌های ساختاری و دی‌الکتریکی نمونه‌ها با مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) و LCR سنج بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزودن Cu به نمونه‌ها، ویژگی مغناطیسی آن‌ها بهبود یافته است. ثابت دی‌الکتریک حقیقی و موهمی نمونه‌ها با افزایش بسامد کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده رفتار طبیعی دی‌الکتریک در فریت بیسموت است.

واژه‌های کلیدی: فریت بیسموت آلییده با مس $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ؛ ویژگی‌های ساختاری؛ ویژگی‌های مغناطیسی؛ ویژگی‌های دی‌الکتریکی.

مقدمه

در دنیای امروزه، علم مواد بسیار مورد توجه است و پژوهشگران بر این باورند که ویژگی‌های مواد، به ویژه ویژگی که باعث کاربردی شدن آن‌ها می‌شود، به شدت به ریختار، ریزساختارها و میزان بلوری شدن مواد وابسته است. تلاش بشر برای رسیدن به ماده‌ای که بتواند چند ویژگی‌های فیزیکی را دارا باشد، منجر به پدید آمدن مواد چندفروئی و مغناطووالکتریک شد. به تازگی، کوچک‌سازی دستگاه‌ها منجر به توجه بیشتر به ترکیب ویژگی‌های الکتریکی و مغناطیسی در یک ماده شده است. البته به طور نظری، بین ویژگی‌های الکتریکی و مغناطیسی ارتباط پایداری برقرار است [۱]. مواد چندفروئی موادی دارای دست کم دو نظم از نظم‌های فروئیک (فرومغناطیس، فرووالکتریک، فروکشسانی و فروترویدی) به‌طور هم‌زمان هستند. این امر باعث می‌شود تا این نظم‌ها در کنار هم عیوب را هم‌پوشی کنند و در

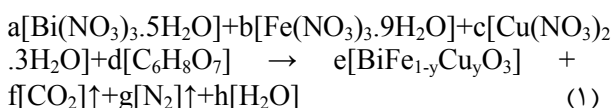
نتیجه اهمیت فناوری بالایی دارند [۲]. برای مثال، حضور هم-زمان دو نظم فرووالکتریک و فرومغناطیس در یک فاز چهار نوع حالت ترکیبی مختلف از مغناطش و قطبش به‌وجود آورده و یک حافظه چهار حالتی فراهم می‌کند که می‌تواند چگالی ذخیره داده‌ها را به‌طور قابل توجهی افزایش دهد. مهم‌تر از ذخیره داده‌ها، مغناطووالکتریک یک جفت‌شدگی قوی و خطی میان نظم‌های فرووالکتریکی و فرومغناطیسی ایجاد می‌کند. چنین حافظه‌هایی می‌توانند مزیت‌های حافظه‌های فرومغناطیسی و فرووالکتریکی را با هم داشته باشند. در بین مواد چندفروئی، فریت بیسموت تنها ماده‌ای است که نظم فرووالکتریکی را با دمای کوری $T_C = 1103\text{ K}$ و نظم پادفرومغناطیسی را با دمای نیل $T_N = 643\text{ K}$ در دمای اتاق دارا بوده و هم‌چنین دارای ساختار پرووسکایت (ABO_3) و لوزی‌رخ، با گروه فضایی R_3c است. این ویژگی‌ها باعث اهمیت

*نویسنده مسئول، تلفن-نمبر: ۰۶۱۳۳۳۳۱۰۴۰، پست الکترونیکی: musavi_ebrahim@yahoo.co.uk

ویژه فریت بیسموت شده‌اند [۳]. پژوهش‌های جدی پیرامون مواد چندفروئی از سال ۱۹۵۹ آغاز شد. در این سال لاندائو و لیفشیتز، امکان جفت‌شدگی درجه‌های آزادی الکتریکی و مغناطیسی در برخی از مواد را پیش‌بینی کردند [۴]. در سال ۱۹۹۰ اشمید و کوبل، ساختار فریت بیسموت با پرتوی ایکس بررسی نمودند که اشمید در سال ۱۹۹۴ برای نخستین بار واژه چندفروئی را برای بعضی از این مواد به کار برد [۵]. همه پژوهش‌ها تا این سال‌ها بیشتر پیرامون مواد کپه‌ای چندفروئی صورت گرفته بود زیرا این نمونه‌ها به‌ویژه فریت بیسموت به دلیل ضعیف بودن ویژگی‌های مغناطیسی و الکتریکی، تا مدتی به فراموشی سپرده شده بودند [۶]. تا اینکه با تحول جهانی فناوری نانو، ویژگی‌ها و کاربردهای جدیدی برای فریت بیسموت شناخته شد. در سال ۲۰۰۳، رامش و همکارانش با پژوهش‌هایی که بر لایه‌های نازک فریت بیسموت انجام دادند توانستند ویژگی‌های مغناطیسی و قطبش‌پذیری آن را نسبت به نمونه کپه‌ای بهبود بخشند [۷]. امروزه، کاربرد فریت بیسموت در حسگرهای گازی نیم‌رسانا، حافظه‌های دیجیتالی و حسگرهای الکترونیکی و غیره توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. فریت بیسموت (BiFeO_3) که اغلب در علم مواد BFO نامیده می‌شود، یک ترکیب شیمیایی با ساختار پرووسکایت لوزی رخ واپیچیده، با گروه فضایی R_{3c} است. این ماده یک ماده چندفروئی تک‌فاز است که بالاتر از دمای محیط، هر دو ویژگی فروالکتریکی و فرومغناطیسی را دارد [۸]. هر چند در سال‌های اخیر برای بهبود ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی، دی‌الکتریکی، نوری و فوتوکاتالیزوری فریت بیسموت از عناصر مختلفی از چون Ba^{2+} و Gd^{3+} [۹]، La – Mg [۱۰]، Mn و Co [۱۱] و Zn-Co [۱۲] و همچنین برای ساخت این ماده از روش‌های مختلفی از جمله، سل-ژل [۱۳]، گرمایی [۱۴] و هم‌رسوبی [۱۵] استفاده شده ولی آرایش فریت بیسموت با مس به روش سل-ژل کمتر بررسی گردیده است. از این‌رو، در این پژوهش نانوذرات فریت بیسموت آلاینده با مس به روش سل-ژل تهیه شده و ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و دی‌الکتریکی آن بررسی گردید.

مواد و روش‌ها

برای ساخت نانوذرات فریت بیسموت آلاینده با مس- $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ به روش سل-ژل، از مواد اولیه نیتрат بیسموت ۵ آبه $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، با خلوص ۹۸/۵ درصد، نیترات آهن ۹ آبه $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، با خلوص ۹۸ درصد، نیترات مس ۳ آبه



$$(۲) \quad \frac{\text{ضریب در واکنش شیمیایی} \times \text{جرم مولی ماده اولیه}}{\text{ضریب در واکنش شیمیایی} \times \text{جرم مولی ماده محصول}} = \text{مقدار ماده اولیه بر حسب گرم}$$

ضریب در واکنش شیمیایی $\times$ جرم مولی ماده اولیه

ضریب در واکنش شیمیایی $\times$ جرم مولی ماده محصول

حروف a, b, c, d, e, f, g و h در رابطه (۱) ضرایب مولی پس از موازنه واکنش با مقادیر مختلف مس ۰/۳۰، ۰/۲۵، ۰/۲۰، ۰/۱۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵، ۰/۰ و $y = ۰/۱۰$ ، تعیین گردیدند. مواد اولیه برای ساخت ۲ گرم از $\text{BiFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ در جدول ۱ آورده شده‌اند. برای ساخت نانوذرات فریت بیسموت آلاینده با مس- $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ به روش سل-ژل، نخست مقادیر لازم از نیترات بیسموت $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، نیترات آهن $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و نیترات مس ۳ آبه $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ در آب دوبار یون‌زدایی شده ریخته و روی یک هم‌زن مغناطیسی قرار داده شدند تا محلول همگنی بدست آید. پس از ۳۰ دقیقه، به آرامی مقداری اسید سیتریک $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ به آن افزوده شد. سپس برای تنظیم $\text{pH} = ۷$ ، محلول آمونیاک به صورت قطره‌ای به محلول اضافه و پس از ۳۰ دقیقه محلول درون حمام آب با دمای ۸۰°C قرار داده شد تا ژل مورد نظر تشکیل گردد. ژل بدست آمده به مدت ۴۸ ساعت درون کوره با دمای ۷۰°C قرار داده شد تا کامل خشک شود. ژل خشک آسیا شده و در دمای ۶۵۰°C برای ۶۰ دقیقه پخت گردید [۱۶]. پس از ساخت، با بررسی ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و دی‌الکتریکی، فریت بیسموت آلاینده با مس با $y = ۰/۲۰$ به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد. سپس نمونه‌های آلاینده با مس پس از پخت دوباره آسیا شده و ویژگی‌های ساختاری آن‌ها توسط پراش‌سنج پرتوی ایکس (XRD) فیلیپس طیف‌سنج تبدیل فوریه - فروسرخ (FT-IR) مدل BOMEN/MB102، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA3 بررسی شدند. هم-چنین ویژگی‌های دی‌الکتریکی نمونه‌ها با دستگاه LCR سنج تعیین گردیدند.

جدول ۱ مقادیر مواد اولیه برای تهیه ۲ گرم $\text{BiFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$.

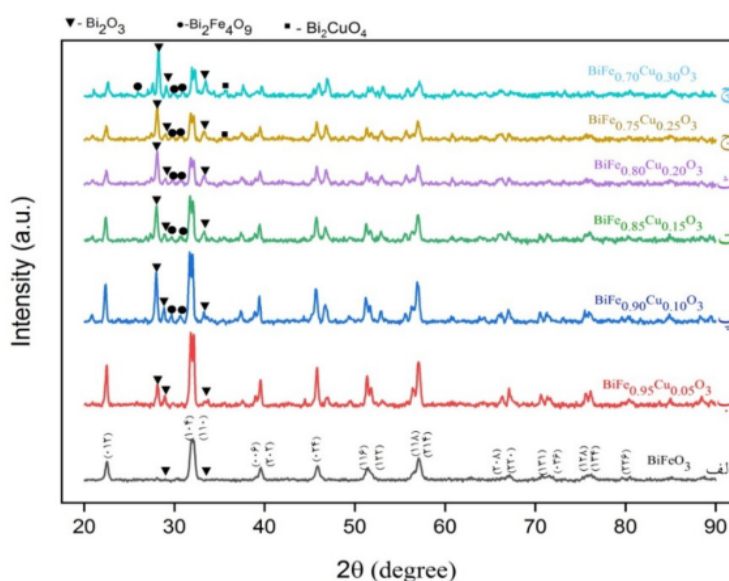
ماده اولیه	جرم مولی ($\frac{\text{g}}{\text{mol}}$)	ضریب مولی در واکنش	جرم ماده (g)
نترات بیسموت ۵ آبه	۴۸۵/۰۷۲	۱۰۰	۳/۰۸۶
نترات آهن ۹ آبه	۴۰۳/۹۹۷	۸۰	۲/۰۵۶
نترات مس ۳ آبه	۲۴۱/۶۰۱	۲۰	۰/۳۰۶
اسید سیتریک	۱۹۲/۱۲۴	۱۶۰	۱/۹۵۴

نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات فریت-بیسموت بدون مس و آلیاژده با مس با فرمول شیمیایی $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ با مقادیر مس ۰/۳۰، ۰/۲۵، ۰/۲۰، ۰/۱۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵، $y = 0$ ، دمای پخت 650°C و زمان پخت ۶۰ دقیقه را نشان می‌دهد. طیف‌ها در گستره زاویه‌ای (2θ) ۲۰ تا ۸۰ درجه، با گام‌های ۰/۰۴ درجه تهیه شده‌اند. الگوی هر نمونه با برنامه X'Pert High Score Plus با کارت‌های استاندارد

BFO (JCPDS: ۰۱-۰۸۶-۱۵۱۸) و $\text{BiFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (JCPDS: ۰۰-۰۷۱-۲۴۹۴) و Bi_2O_3 (JCPDS: ۰۰-۰۱۴-۰۶۹۹) و Bi_2CuO_4 (JCPDS: ۰۰-۰۴۸-۱۸۸۶) مقایسه شدند و با استفاده از رابطه زیر [۱۷] درصد فازهای هر نمونه محاسبه و نتایج آن در جدول ۲ آورده شده است. در این رابطه، I و A به ترتیب شدت قله‌ها و مجموع کل شدت قله‌های پراش فاز در هر نمونه است.

$$\text{درصد فاز} = \frac{\sum I(hkl)}{A} \quad (3)$$



شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های آلیاژده با مس $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ (الف) $y = 0$ ، (ب) $y = 0.05$ ، (پ) $y = 0.10$ ، (ت) $y = 0.15$ ، (ث) $y = 0.20$ ، (ج) $y = 0.25$ و (چ) $y = 0.30$.

جدول ۲ درصد فاز $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ با مقادیر مختلف مس.

ماده	درصد فاز BFO	درصد فاز Bi_2O_3	درصد فاز $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	درصد فاز Bi_2CuO_4
BiFeO_3	۹۵	۵	۰	۰
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$	۹۰	۱۰	۰	۰
$\text{BiFe}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_3$	۸۲	۱۵	۳	۰
$\text{BiFe}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_3$	۷۸	۱۵	۷	۰
$\text{BiFe}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}\text{O}_3$	۷۲	۱۸	۱۰	۰
$\text{BiFe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_3$	۶۵	۲۰	۱۰	۵
$\text{BiFe}_{0.70}\text{Cu}_{0.30}\text{O}_3$	۵۱	۲۳	۱۸	۸

شکل ۲ طیف‌های FT-IR ژل خشک فریت بیسموت و نمونه‌های آلاییده با مس $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ با مقادیر ۰/۳۰ و ۰/۲۰، $y = ۰/۱۰$ با دمای پخت ۶۵۰°C ، و زمان پخت ۶۰ دقیقه در گستره $۴۰۰ - ۴۰۰۰ \text{ cm}^{-1}$ را نشان می‌دهد. نوارهای جذبی ژل خشک در گستره $۴۰۰ - ۱۰۰۰ \text{ cm}^{-1}$ مربوط به اکسید فلزها هستند. نوارهای پیرامون ۱۳۸۴ cm^{-1} و ۱۶۰۵ به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی NO_3^- و ارتعاش‌های خمشی NH_3 و دره‌های پهن و گسترده حدود ۳۰۰۰ تا ۳۵۰۰ cm^{-1} از پیوند OH هستند (شکل ۲ الف). با مقایسه ژل خشک و نمونه‌های آلاییده با مس، نتیجه گرفته می‌شود که دره‌های پهن در ناحیه ۳۱۰۰ تا ۳۷۰۰ cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی مولکول آب و گستره ۱۶۱۸ تا ۱۶۲۰ cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های خمشی آب و نشانگر رطوبت در نمونه‌ها هستند. نوارهای جذبی در گستره ۴۰۰ تا ۷۲۰ cm^{-1} مربوط به اکسید فلزها، Bi-O ، Fe-O و Cu-O هستند. در شکل ۲ ب با افزایش مقدار Cu ، عمق دره‌های مربوط به ارتعاش‌های کششی Fe-O پیرامون ۴۵۰ cm^{-1} به کمتر شده و به عمق دره‌های حدود ۸۱۴ cm^{-1} افزوده می‌شود. دره‌های حدود ۸۱۴ cm^{-1} به ارتعاش‌های خمشی و کششی O-Fe-O نسبت داده می‌شوند که از مشخصه‌های گروه‌های FeO_6 در ساختار پرووسکایت هستند. با آلایش مس در فریت بیسموت و افزایش آن، برای همه نمونه‌ها نوارهای جذبی وجود دارند که تایید کننده ساختار پرووسکایت نمونه‌هاست، که با نتایج XRD همخوانی دارد [۱۶، ۱۴].

شکل ۳ تصاویر FESEM فریت بیسموت بدون آلایش و نمونه‌های آلاییده با مس $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ با مقادیر ۰/۳۰ و ۰/۲۰، $y = ۰/۱۰$ با دمای پخت ۶۵۰°C و زمان پخت ۶۰ دقیقه، را نشان می‌دهد. میانگین اندازه ذرات با استفاده از برنامه Digimizer محاسبه و در جدول ۴ آورده شده‌اند. از شکل ۳ دیده می‌شود که ذرات به هم چسبیده و توده‌ای شده‌اند که می‌تواند به دلیل ویژگی مغناطیسی آنها باشد [۲۰].

چنان که از شکل ۱ الف دیده می‌شود، در فریت بیسموت خالص، قله‌های نزدیک به هم (۱۰۴) و (۱۱۰)، (۰۰۶) و (۲۰۲)، (۱۱۶) و (۱۲۲)، (۱۱۸) و (۲۱۴) کاملاً از هم جدا هستند و درصد فاز ثانویه Bi_2O_3 تشکیل شده بسیار ناچیز است. با افزودن Cu ، درصد فاز Bi_2O_3 افزایش پیدا کرده، به طوری که شدت قله اصلی فاز فریت بیسموت کم و قله فاز ثانویه Bi_2O_3 افزایش یافته است. در نمونه‌های با درصد بیشتر مس، قله‌های Bi_2CuO_4 و $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ، به تدریج ظاهر می‌شوند؛ هرچه مقدار Cu افزایش یابد، شدت قله‌ها کمتر و پهن‌شدگی آن‌ها بیشتر می‌شود. اندازه متوسط ریزبلورک‌ها (D) با رابطه (۴) (رابطه شرر) [۱۸] و ثابت‌های شبکه (a, c) و حجم سلول یاخته یک (V_{cell}) از رابطه‌های (۵) و (۶) [۱۹] محاسبه شده و نتایج در جدول (۳)، آورده شده‌اند.

$$D = \frac{0.9\lambda}{L \cos \theta} \quad (۴)$$

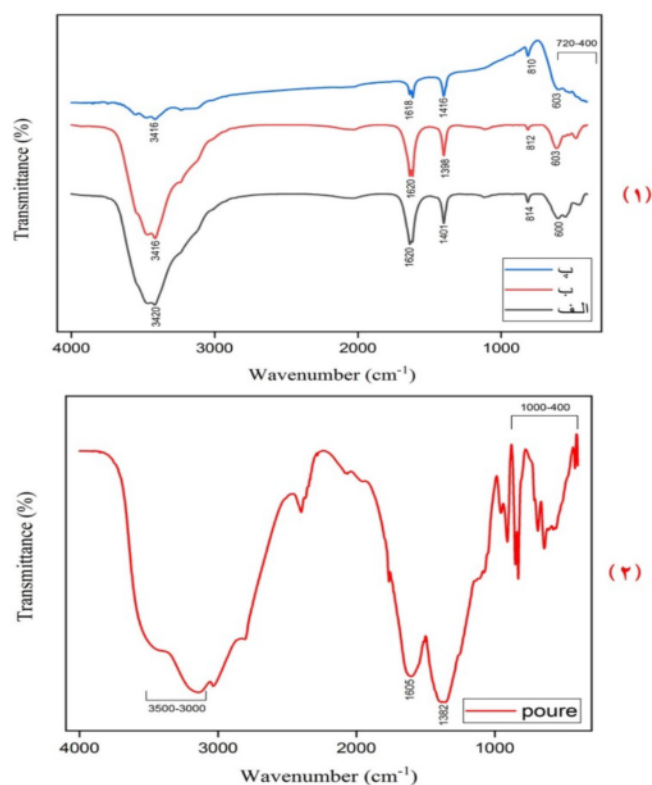
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4\pi^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (۵)$$

$$V_{\text{cell}} = a^2 c \sin 120 = 0.86 a^2 c \quad (۶)$$

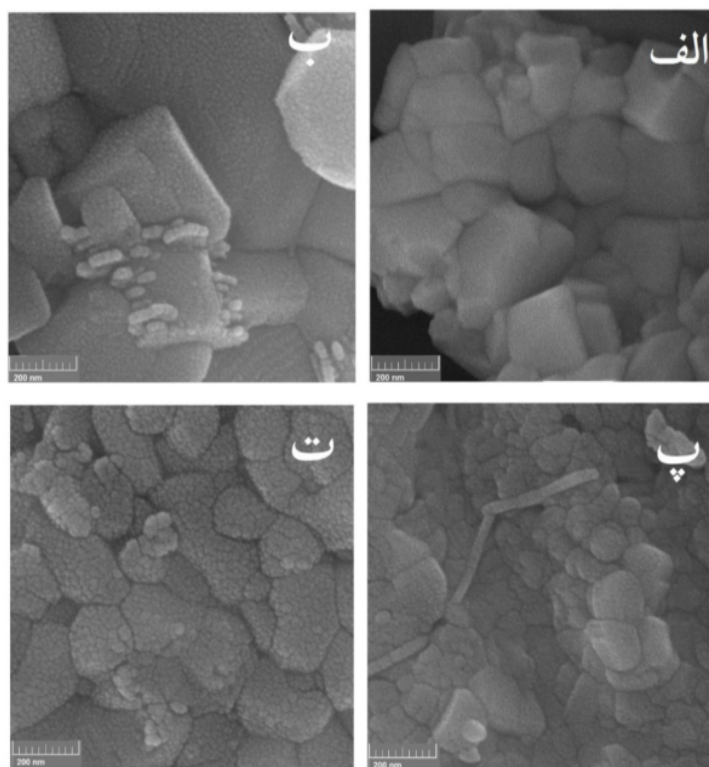
در رابطه (۴)، λ ، L و θ به ترتیب طول موج پرتوی x، پهنای قله در نیم شدت بیشینه و زاویه‌ی براگ و در رابطه (۵)، a، c، ثابت‌های شبکه و (hkl) شاخص‌های میلر هستند. در جدول (۳) دیده می‌شود که متوسط اندازه نانوبلورک‌ها با آلایش مس، کاهش یافته که این می‌تواند به علت حضور یون مس در مرزخانه‌ها که عاملی برای جلوگیری از رشد آن‌هاست. با جانشانی مس در ساختار فریت بیسموت، قله‌های اصلی (۱۰۴) و (۱۱۰) به سمت زوایای کمتر جابه‌جا شده‌اند که تایید می‌کند که ثابت‌های شبکه کمی افزایش یافته‌اند. این امر را می‌توان به بزرگ‌تر بودن شعاع یونی مس (۰/۶۴ nm) در مقایسه با شعاع یونی آهن (۰/۵۶ nm) نسبت داد. تغییرات ایجاد شده در ساختار باعث تغییر زاویه پیوندی O-Fe-O در نمونه‌ها و تغییر ساختار از لوزی‌رخ با گروه فضایی R_3c به ساختار شبه مکعبی شده است [۱۷-۱۹].

جدول ۳ ثابت‌های شبکه، حجم یاخته یک و اندازه نانوبلورک‌های نانو ساختارهای $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ با مقادیر مختلف مس.

D(nm)	V($\text{\AA}^3$)	c ($\text{\AA}$)	a ($\text{\AA}$)	ماده
۵۷	۴۳۲.۸۶۴۱	۱۳.۸۷۸۸	۵.۵۸۴۷	BiFeO_3
۴۲	۴۳۲.۸۸۲۷	۱۳.۸۷۸۹	۵.۵۸۴۸	$\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$
۴۴	۴۳۲/۹۴۱۷	۱۳.۸۷۹۱	۵.۵۸۴۹	$\text{BiFe}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_3$
۴۲	۴۳۲.۹۴۱۸	۱۳.۸۷۹۳	۵.۵۸۵۱	$\text{BiFe}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_3$
۴۳	۴۳۲.۹۸۵۲	۱۳.۸۷۹۵	۵.۵۸۵۳	$\text{BiFe}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}\text{O}_3$
۴۲	۴۳۳/۰۴۷۲	۱۳.۸۷۹۷	۵.۵۸۵۷	$\text{BiFe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_3$
۴۰	۴۳۳/۱۲۰۰	۱۳.۸۷۹۹	۵.۵۸۶۰	$\text{BiFe}_{0.70}\text{Cu}_{0.30}\text{O}_3$



شکل ۲ طیف‌های FT-IR (الف) ژل خشک فریت بیسموت خالص و (ب) نمونه‌های آلائیده با مس $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ با $y=0.1$ ، $y=0.2$ و $y=0.3$



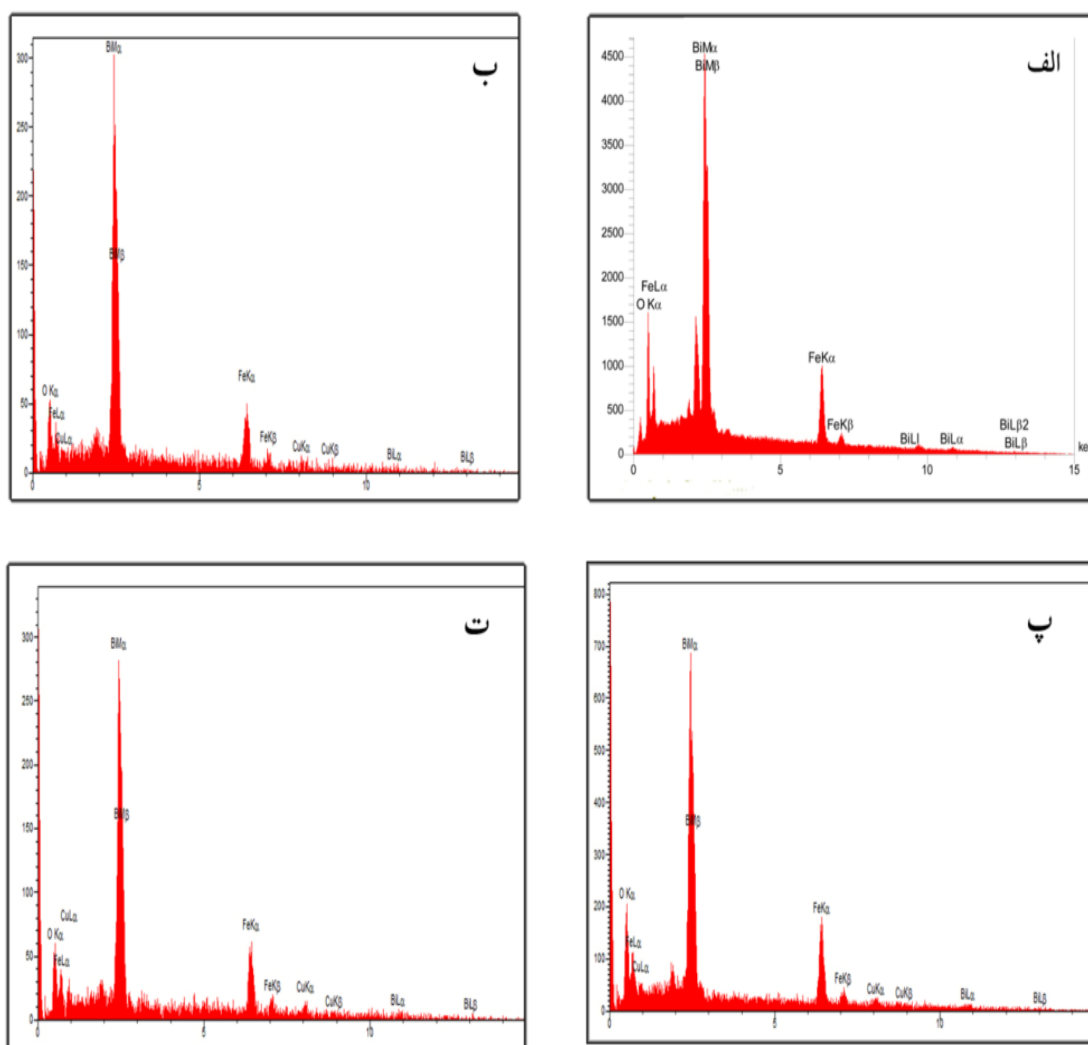
شکل ۳ تصاویر FESEM نمونه‌های آلائیده با مس $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ با (الف) $y=0.1$ ، (ب) $y=0.2$ ، (پ) $y=0.3$ و (ت) $y=0.3$

جدول ۴ متوسط اندازه ذرات $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ با مقادیر مختلف مس.

ماده	متوسط اندازه ذرات (nm)
BiFeO_3	۹۸
$\text{BiFe}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_3$	۱۲۰
$\text{BiFe}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}\text{O}_3$	۸۲
$\text{BiFe}_{0.70}\text{Cu}_{0.30}\text{O}_3$	۹۱

بیسموت بدون آرایش را نشان می‌دهد، تنها عناصر Fe, Bi و O در ماده حضور دارند و هیچ قله عنصر دیگری در آن دیده نشد. در طیف‌های EDX نمونه‌های آلیبده با Cu (شکل‌های ۴ ب تا ت)، حضور قله‌های Cu تاییدکننده جانشین شدن آن‌ها در شبکه فریت بیسموت بوده، که با افزایش مقدار مس، ارتفاع قله اصلی فریت بیسموت کاهش یافته و به ارتفاع قله مس افزوده شده است [۲۱].

به‌منظور بررسی کیفی عناصر موجود در نمونه‌ها و بررسی حضور اتم‌های Cu و جانشین شدن آن‌ها در شبکه فریت-بیسموت، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX) انجام شد. شکل ۴ طیف‌های EDX فریت بیسموت بدون آرایش و نمونه‌های آلیبده با مس $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ با مقادیر ۰/۳۰ و ۰/۲۰، $y = ۰/۱۰$ ، دمای پخت ۶۵۰°C ، و زمان پخت ۶۰ دقیقه را نشان می‌دهد. براساس شکل ۴ الف که طیف EDX فریت-



شکل ۴ تصاویر EDX نمونه‌های آلیبده شده با مس $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ با الف (y = ۰/۱۰، ب (y = ۰/۱۰، پ (y = ۰/۲۰ و ت (y = ۰/۳۰.

مس، ویژگی مغناطیسی نمونه‌ها افزایش یافته است که نسبت به کارهای مشابه بیشتر است [۲۵].

برای بررسی ویژگی‌های دی‌الکتریک، از نمونه‌ها قرصی ساخته شد که به‌عنوان خازن از آن استفاده گردید و با دستگاه LCR سنج، مقادیر مقاومت الکتریکی (R_p) و ظرفیت (C_p) معادل موازی در دمای اتاق برای فریت بیسموت آلاییده با مس $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ با مقادیر ۰/۳۰، ۰/۲۵، ۰/۲۰، ۰/۱۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۵، ۰/۱۰ دمای پخت 650°C و زمان پخت ۶۰ دقیقه در گستره بسامدی ۱۰۰ تا 10000MHz اندازه‌گیری شد. سپس ویژگی‌های دی‌الکتریک نمونه‌ها شامل ثابت دی‌الکتریک (ϵ)، اتلاف دی‌الکتریک (ϵ'')، ضریب اتلاف دی‌الکتریک ($\tan\delta$) و رسانندگی الکتریکی (σ_{ac}) رابطه (۱۰)، در بسامدهای مختلف با روابط زیر محاسبه شدند [۲۶]

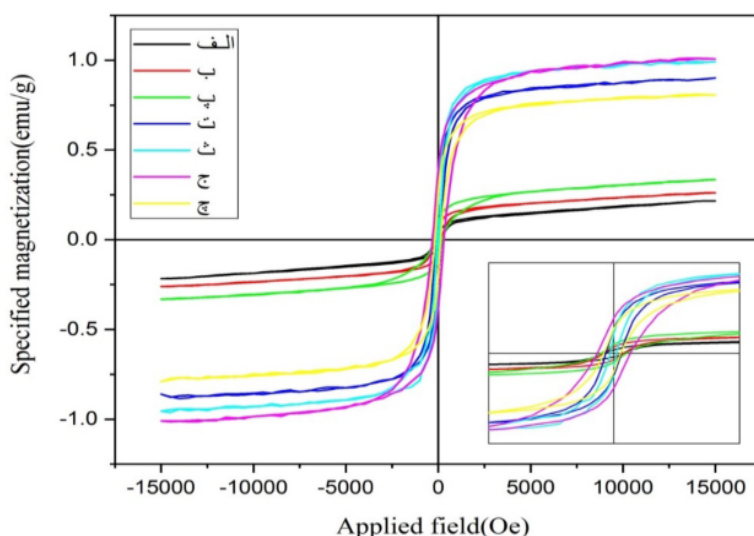
$$\epsilon' = \frac{\sigma d}{\epsilon_0 A} \quad (7)$$

$$\epsilon'' = \epsilon \tan\delta \quad (8)$$

$$\tan\delta = \frac{1}{2\pi f R_p C_p} \quad (9)$$

$$\sigma_{ac} = 2\epsilon\epsilon_0\pi f \tan\delta \quad (10)$$

شکل ۵ حلقه پسماند مغناطیسی در دمای اتاق فریت-بیسموت آلاییده با مس $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ با مقادیر ۰/۳۰ و ۰/۲۵، ۰/۲۰، ۰/۱۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵، ۰/۰۱، دمای پخت 650°C و زمان پخت ۶۰ دقیقه را نشان می‌دهد. نتایج مشخصه‌یابی مغناطیسی نمونه‌ها در جدول ۵ آورده شده است. دیده می‌شود که با آلایش Cu، ویژگی مغناطیسی از جمله مغناطش اشباع در آن‌ها تقویت شده است و نمونه‌ها در $H = 12000\text{Oe}$ به اشباع رسیده‌اند. با افزودن مقادیر بیشتر Cu، اندازه متوسط نانوذرات کاهش یافته و منجر به سرکوب ساختار اسپین چرخان (مارپیچی) در فریت بیسموت شده و از تکمیل شدن دوره تناوب ($\lambda = 64\text{nm} - 62\text{nm}$) اسپین چرخان جلوگیری کرده است و این باعث افزایش مغناطش ماکروسکوپی در نمونه‌ها می‌گردد. از سویی با جانشین شدن مس دوظرفیتی به جای آهن سه ظرفیتی، تهیجای اکسیژن ایجاد شده که باعث افزایش زاویه پیوندی O-Fe-O می‌شود که این جانشینی یک اعوجاج ساختاری در نمونه‌ها ایجاد کرده که خود دلیلی برای افزایش ویژگی مغناطیسی است [۲۲-۲۴]. همچنین با افزایش آلایش



شکل ۵ حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌های آلاییده با مس ($\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$) الف: $y = 0.30$ ، ب: $y = 0.25$ ، پ: $y = 0.20$ ، ت: $y = 0.15$ ، ث: $y = 0.10$ ، ج: $y = 0.05$ و چ: $y = 0.30$.

جدول ۵ پارامترهای مغناطیسی نانوساختارهای $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ با مقادیر مختلف مس.

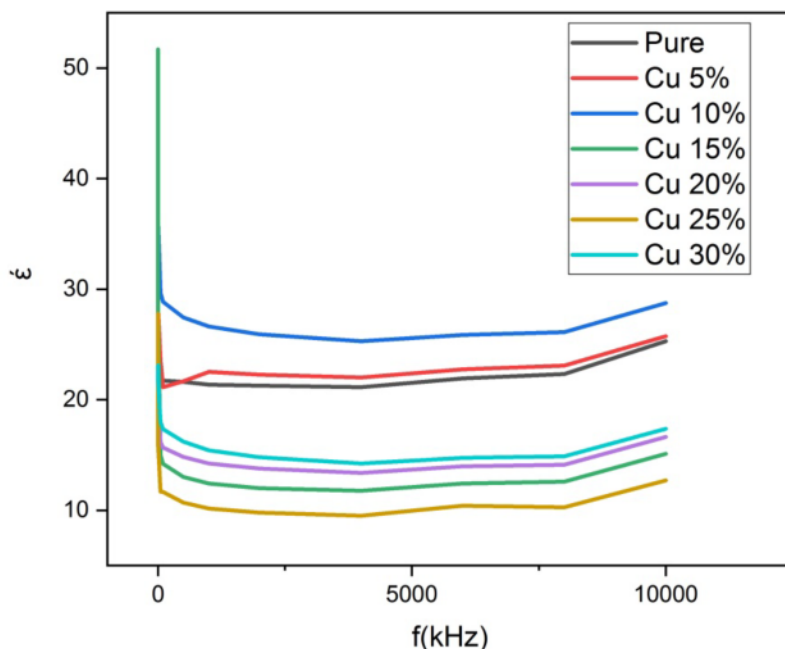
ماده بر اساس مقادیر مختلف	مقدار آلایش	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)
BiFeO_3	۰/۰	۱۶۹۲۷	۰/۰۴	۰/۲۰
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$	۰/۰۵	۲۰۵۰۳	۰/۰۷	۰/۲۴
$\text{BiFe}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_3$	۰/۱۰	۲۴۲۴۱	۰/۱۰	۰/۳۰
$\text{BiFe}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_3$	۰/۱۵	۱۳۹۶۲	۰/۲۷	۰/۸۸
$\text{BiFe}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}\text{O}_3$	۰/۲۰	۷۲۹۷	۰/۲۲	۰/۹۸
$\text{BiFe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_3$	۰/۲۵	۳۰۳۱۵	۰/۳۹	۰/۹۶
$\text{BiFe}_{0.70}\text{Cu}_{0.30}\text{O}_3$	۰/۳۰	۱۳۰۲۷	۰/۲۷	۰/۷۹

در اینجا c ، d ، A و ϵ_0 به ترتیب، ظرفیت خازن نمونه بر حسب فاراد، ضخامت قرص بر حسب متر، مساحت سطح مقطع قرص بر حسب متر مربع و ثابت دی‌الکتریک خلا هستند. همچنین δ زاویه اتلاف، f بسامد بر حسب هرتز هستند. یکای اتلاف دی‌الکتریک $(\Omega.F.Hz)^{-1}$ و یکای رسانندگی $(\Omega.m)^{-1}$ است.

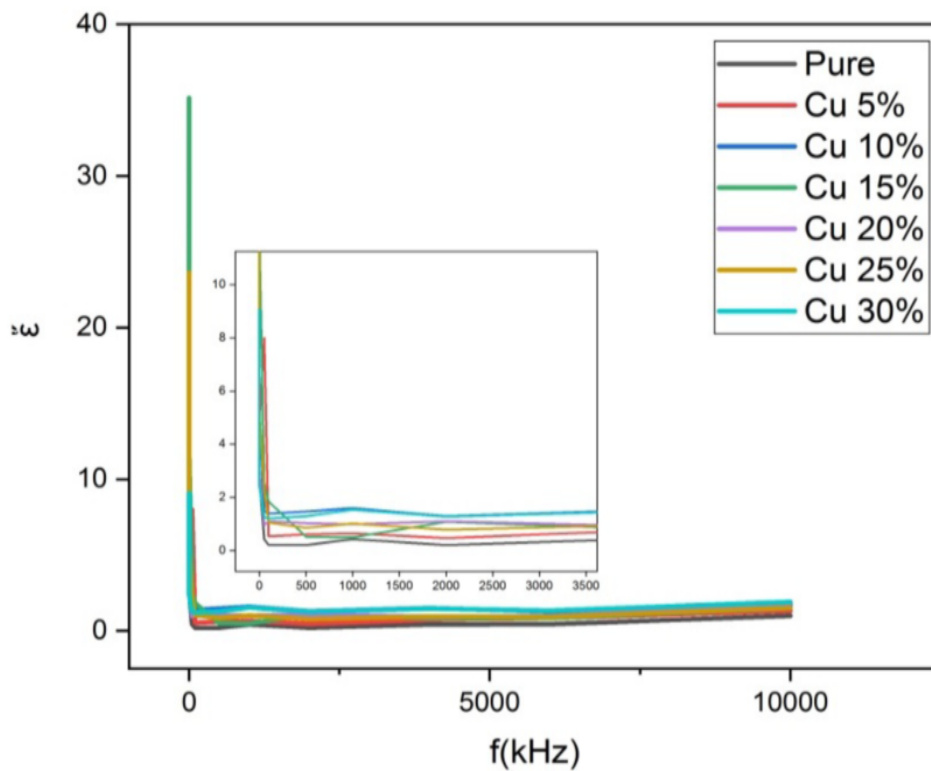
شکل‌های ۶ و ۷ نمودار ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک نسبت به بسامد را برای نمونه‌های با لایه‌های مختلف نشان می‌دهند. با افزایش بسامد، ثابت دی‌الکتریک حقیقی و موهومی کاهش می‌یابند که نشان‌دهنده رفتار طبیعی دی‌الکتریک در فریت بیسموت است و می‌توان این امر را با مدل ماکسول - واگنر و کوپ توجیه کرد. بر پایه این مدل، مواد دی‌الکتریک با ساختار ناهمگن را می‌توان شامل دانه‌هایی با رسانش الکتریکی خوب که با لایه‌های نازک مقاومتی (مرزدانه‌ها) زیادی از هم جدا شده‌اند در نظر گرفت. با اعمال ولتاژ بر نمونه، به‌طور عمده عبور از میان مرزدانه‌ها کاهش یافته و یک قطبش بار فضایی در مرزدانه‌ها ایجاد می‌شود. قطبش بار فضایی با بارهای آزاد موجود در مرزدانه‌ها رسانندگی الکتریکی

نمونه‌ها را کنترل می‌کند. بر پایه نظریه کوپ، ثابت دی‌الکتریک در بسامدهای پایین از مرزدانه‌ها ناشی می‌شود که به علت مقاومت الکتریکی بالا در مرزدانه‌ها، دارای مقادیر بالایی است و ثابت دی‌الکتریک در بسامدهای بالا از دانه‌ها ناشی می‌شود که به علت مقاومت الکتریکی پایین در دانه‌ها، دارای مقادیر پایینی است [۲۷، ۲۸]. براساس شکل‌های ۶ و ۷، کمیت‌های ϵ' و ϵ'' برای همه نمونه‌ها با افزایش بسامد به سرعت کاهش می‌یابند، و زیر یک بسامد معین، به یک مقدار ثابت می‌رسند.

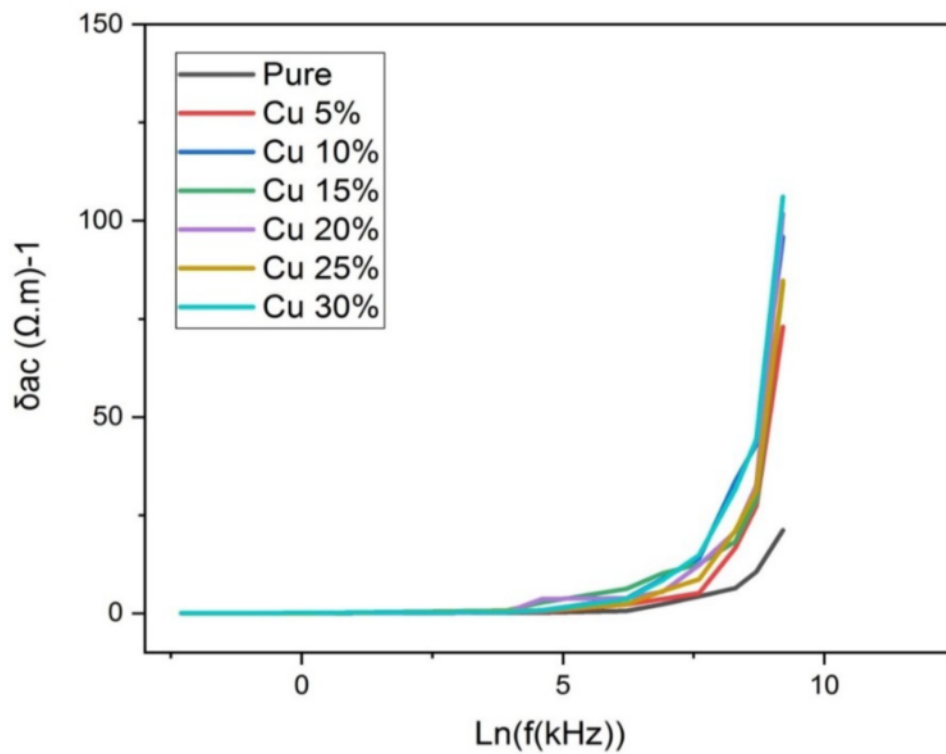
شکل ۸ تغییرات رسانندگی الکتریکی (σ_{ac}) نسبت به بسامد نمونه‌های ساخته شده با لایه‌های مختلف نشان می‌دهند. دیده می‌شود که با افزایش بسامد، رسانندگی افزایش می‌یابد این بر اساس مدل‌های ماکسول - واگنر و کوپ قابل توضیح است [۲۹-۳۱]. همچنین برپایه شکل ۶، با افزایش مقدار مس ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها کاهش یافته است. علت این امر بهبود رسانندگی نمونه‌هاست که این افزایش رسانندگی در نمودار شکل ۸ مشهود است که در مقایسه با کارهای مشابه این افزایش رسانندگی در نمودار شکل ۸ مشهود است که در مقایسه با کارهای مشابه بهبود یافته است [۱۶].



شکل ۶ نمودار تغییرات بخش حقیقی ثابت دی‌الکتریک ترکیب $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ آلائیده با درصدهای مختلف مس با بسامد.



شکل ۷ نمودار تغییرات بخش موهومی ثابت دی الکتریک ترکیب $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ آلییده با درصدهای مختلف مس با بسامد.



شکل ۸ نمودار رسانندگی (σ_{ac}) ترکیب $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ آلییده با درصدهای مختلف مس نسبت به بسامد.

برداشت

در این پژوهشی، نخست نانوذرات فریت بیسموت (BiFeO_3) با دمای پخت 650°C و زمان پخت ۶۰ دقیقه به روش سل - ژل تهیه شدند. سپس نمونه‌های آلائیده با مس $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ با مقادیر مس ۰/۳۰ و ۰/۲۵، ۰/۲۰، ۰/۱۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵، ۰/۰۱ و ۰/۰۰ در همین دما و زمان پخت ساخته شدند. بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها نشان داد که با افزودن Cu، درصد فاز Bi_2O_3 افزایش یافته به‌طوری که شدت قله اصلی فاز فریت-بیسموت کم و قله فاز ثانویه Bi_2O_3 بیشتر شده است با افزودن بیشتر مس، فازهای Bi_2CuO_4 و $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ دیده شدند. همچنین با افزایش مقدار Cu، شدت قله‌ها کمتر، پهن‌شدگی آن‌ها بیشتر و متوسط اندازه نانوبلورک‌ها با آرایش مس کاهش یافته است. مشخصه‌یابی مغناطیسی نمونه‌ها نشان داد که با افزایش Cu، ویژگی مغناطیسی نمونه‌ها بهبود یافته است، به‌طوری که نمونه‌ها در میدان مغناطیسی 12000 Oe به اشباع رسیدند. ثابت دی‌الکتریک حقیقی و موهومی نمونه‌ها با افزایش بسامد کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده رفتار طبیعی دی‌الکتریک در فریت بیسموت است. همچنین با افزایش بسامد، رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها افزایش می‌یابد، این تغییرات بر اساس مدل‌های ماکسول - واگنر و کوپ قابل توضیح هستند. از بررسی‌های انجام شده بر نانوذرات آلائیده با مس مشخص گردید که نمونه‌ی آرایش یافته با مقدار مس ۰/۲۰، $y = 0$ نسبت به سایر نمونه‌ها مطلوب‌تر است.

قدردانی

نویسندگان از دانشگاه شهید چمران اهواز برای حمایت از این پژوهش با پژوهانه به شماره SCU.SP1401.130 قدردانی می‌نمایند.

مراجع

[1] Picozzi S., Ederer C., "First principles studies of multiferroic materials", Journal of Physics: Condensed Matter, 21, 303201, (2009).

- [2] Kubel F., Schmid H., "Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO_3 ", J. Acta. Cryst., B46, 698-702, (1990).
- [3] Fiebig M., "Revival of the magnetoelectric effect", Journal of Physics D: Applied Physics, 38, R123 (2005).
- [4] Landau L. D., Lifshits E. M., Pitaevskii L., "Electrodynamics of continuous media", Pergamon Press Oxford, 8, (1984).
- [5] Schmid H., "Multi-ferroic magnetoelectrics," Ferro, 162, 317-338, (1994).
- [6] Park T. J., Georgia C., Viescas A. J., Moodenbough A. R., Wong S. S., "Size-Dependent Magnetic Properties of Single-Crystalline Multiferroic BiFeO_3 Nanoparticles," Nano Letters, 7, 766-722, (2007).
- [7] Wang J., Neaton J. B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S. B., Liu B., Viehland D., Vaithyanathan V., Schlom D. G., Waghmare U. V., Spaldin N. A., Rabe K. Wuttig M., Ramesh M. R., "Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures," Mag. Sci., 299, 1719-1722, (2003).
- [8] Li C., Soh K. C. K., Wu P., "Formability of ABO_3 Perovskites," Journal of Alloys Compound, 372, 40-48, (2004).
- [9] Das R., Sarkar T., Mandal K., "Multiferroic properties of Ba^{2+} and Gd^{3+} co-doped bismuth ferrite: magnetic, ferroelectric and impedance spectroscopic analysis," journal of Applied Physics, 45, 1-10, (2012).
- [10] Xi, X.J., Wang, S.Y., Liu, W.F., Wang, H.J., Guo, F., Wang, X., Gao, J. and Li, D.J., "Modulation of electric conduction in La-Mg co-doped multiferroic BiFeO_3 ceramics", Journal of Alloys and Compounds, 603, pp.224-229, (2014).
- [11] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Rahimi Larki M., Kazeminezhad I., "Investigation of the Structural, Magnetic, Dielectric, and Optical Properties of Mn and Co-Doped BiFeO_3 ($\text{Bi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$) Nanoparticles," IEEE Transactions on Magnetism, 56, (2020).

- [20] Lotey G.S., Verma N.K., "Multiferroism in rare earth metals-doped BiFeO_3 nanowires", Superlattices and Microstructures, 60, 60-66, (2013).
- [21] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Mohammadzadeh Shobegar E., Zargar Shoushtari M., "Effects of sintering temperature on structural, morphological and magnetic properties of strontium ferrite nanoparticles", Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 32, 1067-1076, (2019).
- [22] Sosnowska I., Neumaier T. P., Steichele E., "Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite", Phys. C 15, 4835, (1982).
- [23] Chen G. M., Fang L.W., Ping W., Hong Z., Ling X.X., Yu W.S. Hui R.G., "Enhanced Magnetic and Dielectric Properties in Low-Content Tb-Doped BiFeO_3 Nanoparticles." Chinese Physics Letters, 32, 066101, (2015).
- [24] Lee, S., Ratcliff, W., Cheong, S. W., & Kiryukhin, V., "Electric field control of the magnetic state in Bi Fe O_3 single crystals", Applied Physics Letters, 92, 192906, (2008).
- [25] Bellakki M. B., Manivannan V., "Citrate-gel synthesis and characterization of yttrium-doped multiferroic BiFeO_3 , J. Sol-Gel. Sci.Technol., 53, 184-192, (2010).
- [26] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Alirezaei Varnosfaderani N., Zargar Shoushtari M., "The role of Pb and annealing temperature on the structural, magnetic, optical and dielectric properties of W-type hexaferrite nanostructures", Ceramics International, 44, 17592-17601, (2018).
- [27] Chauhan C.C., Jotania R.B., "Microstructural, thermal, magnetic and dielectric properties of cobalt doped barium calcium hexaferrite prepared by a sol-gel route", International Journal of Advanced Engineering Technology, 135-139, (2012).
- [28] Durai, S. V., Kumar, E., Muthuraj, D., & Jothy, V. B., "Investigation on Electrical and Structural Properties of Manganese Dioxide Nanoparticles," Journal of Nano-and Electronic Physics, 12, (03011-03016, (2020).
- [12] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Ghanbari L., Kazeminezhad I., "Synthesizing $\text{Bi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ nanoparticles and investigating their structural, optical and photocatalytic properties", Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 34, 469-478, (2021).
- [13] Wang D., Wang M., Liu F., Cui Y., Zhao Q., Sun H., Jin H., Cao M., "Sol-gel synthesis of Nd-doped BiFeO_3 multiferroic and its characterization", Ceramics International, 41, 8768-8772, (2015).
- [14] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Helfi Kh., Zargar Shoushtari M., "Synthesis of the Single-Phase Bismuth Ferrite (BiFeO_3) Nanoparticle and Investigation of Their Structural, Magnetic, Optical and Photocatalytic Properties", Advanced Journal of Chemistry-Section, A, 5, 45-58, (2022).
- [15] Muneeswaran M. , Jegatheesan P. , Giridharan N. V. , "Synthesis of nanosized BiFeO_3 powders by co-precipitation", J. Exp. Nanosci., 8, 341-346, (2013).
- [16] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Larki M. R., Kazeminezhad I., "The Effect of Mn doped on the Structural, Magnetic, Dielectric and Optical Properties of Bismuth Ferrite ($\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$) Nanoparticles," Vacuum 173, 109143-109152, (2020).
- [17] Mousavi Ghahfarokhi S. E. , Rahimi Larki M. , Kazeminezhad I. , " The effect of doping of Mn on structural and magnetic properties of the strontium hexaferrite nanoparticles," ,Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 27, 245-254, (2018).
- [18] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Ahmadi M., Kazeminezhad I., "Effects of Bi^{3+} substitution on structural, microstructure and magnetic properties of Cobalt ferrite ($\text{CoFe}_{2-x}\text{Bi}_x\text{O}_4$) nanoparticles", Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 32, 3251-3263, (2019).
- [19] Mousavi Ghahfarokhi S. E. , Rahimi Larki M. , Kazeminezhad I. , "The influence of sintering temperature on structural and optical properties of bismuth ferrite (BiFeO_3)", Journal of Research on Many body Systems, 9, 179-190, (2019).

- [31] Sarkar K., Mukherjee S., Mukherjee S., "Structural, electrical and magnetic behavior of undoped and nickel doped nanocrystalline bismuth ferrite by solution combustion route", Processing and Application of Ceramics, 9, 53-60, (2015).
- [29] Shokrollahi H., "Magnetic, electrical and structural characterization of BiFeO_3 nanoparticles synthesized by co-precipitation," Powder Technology, 235, 953-956, (2013).
- [30] Mathe, V. L., Patankar, K. K., "Studies on Structural, Dielectric and Electrical Properties of $\text{Dy}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ Solid Solutions," Material Science, 42, 136-142, (2007).