



تأثیر دما و مقدار نیترات بیسموت بر ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و فتوکاتالیزوری فریت بیسموت

لیلا اسمعیلی، احمد قلیزاده*

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان

(دریافت مقاله: ۹۶/۱۱/۳۰، نسخه نهایی: ۹۷/۲/۲۲)

چکیده: در این پژوهش، تأثیر دما و مقدار نیترات بیسموت بر ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و فتوکاتالیزوری نانوذرات چندفروئی فریت بیسموت تهیه شده به روش سیترات برسی شده‌اند. ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی به‌وسیله پراش پرتو ایکس (XRD)، طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) و مغناطیسی‌سنج نمونه ارتعاشی در دمای اتاق بررسی شد. تحلیل الگوهای FTIR نشان داد که فاز خالص فریت بیسموت فقط با ثابت ماندن مقدار مول نیترات بیسموت در محلول و در دمای ۶۵۰°C و داده‌های FTIR نشان داد که فاز خالص فریت بیسموت فقط با ثابت ماندن مقدار مول نیترات بیسموت در محلول و در دمای ۶۵۰°C به دست می‌آید. براساس نتایج مغناطیسی و فتوکاتالیزوری نیز روشن شد که حضور فازهای ناخالصی سبب بوجود آمدن رفتار فرومغناطیسی قوی در نمونه‌ها می‌شود، اما تاثیر منفی بر ویژگی‌های فتوکاتالیزوری فریت بیسموت دارد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات؛ فریت بیسموت؛ روش سیترات؛ ویژگی‌های ساختاری؛ مغناطیسی و فتوکاتالیزوری.

وابستگی دارد. در این گونه مواد نظم فرومغناطیسی را می‌توان با استفاده از میدان مغناطیسی و نظم فروالکتریکی را با استفاده از میدان الکتریکی تغییر داد.

بررسی BiFeO_3 با احتمال داشتن ویژگی چندفروئی از سال ۱۹۵۹ شروع شد [۶] و در سال ۲۰۰۳ ویژگی‌های غیرمنتظره‌ی الکتریکی و مغناطیسی آن به عنوان یک چندفروئی در نمونه‌ی لایه نازک گزارش شد [۷]. ساختارهای پروسکایت BiFeO_3 , REMnO_3 , ABO_3 , $\text{BiFeO}_3\text{RECrO}_3$ (عناصر خاکی کمیاب = (RE) یکی از بزرگترین گروههای مواد چندفروئی را تشکیل می‌دهند. در سال ۱۹۹۴ بررسی شدند [۵]. مواد چندفروئی موادی در سال ۱۹۹۴ برخوردار است. چندفروئی‌ها برای نخستین بار هستند که در یک فاز بیش از یک پارامتر نظم فروئی از خود نشان می‌دهند. پارامترهای نظم فروئی شامل فروالکتریک، فرومغناطیسی، کشسانی و فروتوروئید هستند. از نظر فیزیکی، همزیستی نظم فروالکتریکی و فرومغناطیسی مشکل است. نظم فروالکتریکی به اربیتال‌های d خالی کاتیون‌ها وابسته است، در حالی که رفتار فرمغناطیسی به اربیتال‌های d نیمه‌پر آن‌ها

مقدمه

یکی از دیدگاه‌های امید بخش برای موادی با ابعاد کوچک و کلارای بالا، حضور ویژگی‌های فیزیکی مختلف در یک ماده است. فریت‌ها به چهار دسته فریت اسپینل [۱]، فریت ششگوشی [۲]، فریت گارنت [۳] و فریت پروسکایت [۴] تقسیم می‌شوند. از این چهار گروه فریت، کاربردهای فراوانی برای فریت‌های پروسکایت گزارش شده است که فریت بیسموت از این گروه به دلیل داشتن کاربردهای چندفروئی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. چندفروئی‌ها برای نخستین بار در سال ۱۹۹۴ بررسی شدند [۵]. مواد چندفروئی موادی هستند که در یک فاز بیش از یک پارامتر نظم فروئی از خود نشان می‌دهند. پارامترهای نظم فروئی شامل فروالکتریک، فرمغناطیسی، کشسانی و فروتوروئید هستند. از نظر فیزیکی، همزیستی نظم فروالکتریکی و فرمغناطیسی مشکل است. نظم فروالکتریکی به اربیتال‌های d خالی کاتیون‌ها وابسته است، در حالی که رفتار فرمغناطیسی به اربیتال‌های d نیمه‌پر آن‌ها

روش سل-ژل در اسید تارتاریک به عنوان عامل کیلیت‌ساز با دمای نسبتاً کم سنتز شدند [۱۵]. نتایج نشان می‌دهد که BFO خالص با ساختار لوزی‌رخ و گروه فضایی R3c را می‌توان با خشک کردن سریع در دمای 500°C با اسید تارتاریک به دست آورد. موفقیت در تهیه فریت بیسموت خالص ممکن است بخاطر تشکیل کمپلکس‌های چند هسته‌ای پیوندهای فلزی متجلانس در سیستم اسید تارتاریک باشد. نخست، اسید تارتاریک از طریق گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل به یونهای فلزی می‌چسبد که منجر به تشکیل کمپلکس پایدار چند هسته‌ای می‌شود. سپس خالص سازی در حضور اتیلن گلیکول، در دمای 140°C روی می‌دهد. سرانجام، برای تشکیل فریت بیسموت خالص، شبکه ژل تولید شده با خشک کردن در دمای 500°C ، شکسته می‌شود. در مقایسه با اسید تارتاریک، طبیعت دوپاری کمپلکس‌های سیترات، دمای بالای ضمن فرآیند احتراق خودکار و همچنین اضافه شدن مواد کربن‌دار، به ناچار باعث ایجاد فازهای ناخالصی می‌شوند. با تکرار همان روش سنتز با اسید سیتریک به جای اسید تارتاریک، ناخالصی‌ها $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ و $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ در همین دما ناگزیر ظاهر می‌شوند. تصاویر میکروسکوپی نشان داد که پودر خالص BFO به دست آمده نانوذرات یکنواخت چندوجهی-هایی با اندازه ذرات متوسط تقریباً $60-90$ نانومتر هستند. حضور اسید تارتاریک در محلول سل-ژل، تشکیل مخلوط یون-های فلزی را تسهیل می‌کند که منجر به تشکیل نانوذرات BFO خالص با ریخت‌شناسی همگن در دمای نسبتاً کم می-شود. اندازه‌گیری‌های مغناطیسی شده در دمای اتاق، تغییرات مغناطیش را با میدان اعمالی نشان می‌دهد. یک حلقه پسماند مغناطیسی معمولی برای این نمونه‌ها دیده شد که نشان دهنده رفتار فرومغناطیسی ضعیفی نانوذرات BFO در دمای اتاق و کاملاً متفاوت از رابطه خطی M-H در حالت کپه‌ای است. پدیده فرومغناطیس مشابه نیز در لایه‌ها، نانولوله‌ها و نانوبلورک‌های BFO مشاهده شد.

الگوهای XRD نانوذرات BFO تهیه شده به روش نرم شیمی تشکیل ساختار لوزی‌رخ را نشان داد [۱۶]. اندازه بلورک نانوذرات در گستره $30-50$ نانومتر به دست آمد. اندازه‌گیری‌های مغناطیسی رفتار فرومغناطیسی برای نانوذرات BFO را در دمای اتاق نشان داد. الگوی XRD فریت بیسموت تهیه شده

بسیاری پیامون بهبود ویژگی‌های مغناطیسی این ترکیبات انجام شده است. BFO مهمترین ماده چندفرمی تک فاز است که لایه نازک این ماده با قطبش اشباع $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ از نظر مغناطیسی یک پادفرومغناطیس ضعیف با گشتاور مغناطیسی $8-9 \text{ emu}/\text{cm}^3$ است [۱۱]. بررسی‌ها نشان داده است که نظم مغناطیسی این ترکیبات نتیجه برهمکنش تبادل اسپینی اربیتال نیمه پر d کاتیون Fe^{3+} است [۱۲، ۴]. نانوذرات BFO به روش استاندارد سل-ژل تهیه شده‌اند [۱۳]. محلول‌های اولیه شامل اتیلن گلیکول با غلظت‌های 0.5 mol L^{-1} ، 0.4 mol L^{-1} ، 0.3 mol L^{-1} ، 0.2 mol L^{-1} در دمای 500°C تا 600°C گرمادهی شدند. نتایج نشان داد که غلظت اتیلن گلیکول و دمای گرمادهی مسؤول همگنی محلول هستند، اما افزایش آنها ملاک تشکیل فاز خالص نیست. بهترین نمونه با غلظت 0.4 mol L^{-1} اتیلن گلیکول در همه دماهای گرمادهی به دست آمد. با افزایش غلظت، اندازه نانو ذرات افزایش یافت و نمونه‌ها در غلظت 0.4 mol L^{-1} دارای ساختار یکنواخت و کپه‌ای بودند. بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات فریت بیسموت نشان داد که پس از ۸ ساعت، 90% درصد متیل اورانز 15 ppm زیر تابش نور مرئی فرابنفش تخریب و بینگ شد. در ضمن، پس از قرار دادن صافی شیشه‌ای برای حذف نور فرابنفش کمتر از 420 نانومتر بیش از 90% درصد متیل اورانز به مدت 16 ساعت زیر تابش نور مرئی بینگ شد. با این وجود، وقتی نمونه فریت بیسموت کپه‌ای برای مدت 16 ساعت زیر تابش نور مرئی-فرابنفش در pH خنثی قرار گرفت، میزان تخریب به حد اشباع 70% درصد رسید که از میزان تخریب نانو ذرات در شرایط مشابه کمتر بود. این نتیجه نشان می‌دهد که سطح کاتالیزوری نانوذرات تا حد زیادی بر فعالیت کاتالیزوری آن تاثیر دارد. از آنجا که نسبت سطح به حجم با کوچکتر کردن ذرات افزایش می‌یابد، در استفاده از نانو ذرات به عنوان کاتالیزور فرایند فتوکاتالیزوری، مولکول‌های میتل اورانز به عنوان مولکولهای آلی با سطح تماس بیشتر شکسته و به ماده معدنی تبدیل می‌شوند. در نتیجه سرعت تخریب مواد آلانده افزایش می‌یابد.

نانوذرات BFO تهیه شده به روش سل-ژل در دمای گرمادهی 450°C رفتار فرو مغناطیسی ضعیفی را در دمای اتاق نشان داده‌اند [۱۴]. نانوذرات خالص BFO با استفاده از

روش سیترات احتراقی تهیه شدند [۱۹]. با این حال، ناخالصی، اندازه ذرات، تراکم و همچنین پارامترهای ساخت چون دما و غلظت چالش‌هایی هستند که در ساخت نانوذرات فریت بیسیمومت به روش سل ژل حل نشده باقی مانده‌اند [۲۰، ۴].

روش بررسی

در این پژوهش، نانو ذرات فریت (BFO)، با استفاده از نیترات بیسیمومت ۵ آبه $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، نیترات آهن ۹ آبه $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، اسید سیتریک ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) و اسید نیتریک (HNO_3) و تغییر مقدار ماده اولیه نیترات بیسیمومت و دمای گرمادهی بر پایه جدول ۱ به روش سیترات تهیه شدند [۲۱-۲۳]. نخست محلولی از نیترات‌های اولیه با نسبت‌های وزنی مناسب و نسبت مول نیترات به اسید سیتریک ۱:۱ به صورت زیر آماده شد: ابتدا محلول نیترات بیسیمومت با مقدار گرم‌های متفاوت برپایه جدول ۱ به همراه اسید نیتریک به مدت ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی هم زده شده تا محلول کاملاً شفاف بdest آمد. به طور جداگانه نیترات آهن و اسید سیتریک را با آب یون‌زدایی حل کرده و سپس محلول نیترات بیسیمومت و نیترات آهن را به آرامی به اسید سیتریک اضافه کردیم و به مدت ۲۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار دادیم تا محلول کاملاً شفاف بdest آمد. در ادامه محلول به دست آمده را به مدت دو شبانه روز در کوره 80°C و پس از آن برای کلسینیه شدن به مدت ۲ ساعت در کوره 200°C قرار دادیم. سرانجام نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در دماهای معرفی شده در جدول ۱ گرمادهی شدند.

با استفاده از یک روش گرمابی کنترل شده، با ریخت‌شناصی-های مختلف تشکیل یک ساختار لوزی رخ با گروه فضایی R3c را نشان داد [۱۷]. حلقه‌های پسماند مغناطیسی به دست آمده برای همه نمونه‌ها در دمای اتاق نشانگر تغییر خطی مغناطش با میدان مغناطیسی بود که رفتار معمولی برای نظم پادفرومغناطیسی یون‌های Fe^{3+} شبیه به BFO کپه‌ای است. نانوذرات BFO به روش تجزیه گرمایی با گلیاکسالات با دماهای گرمادهی 300°C تا 600°C نیز تهیه شدند [۱۸]. حلقه پسماند مغناطیسی برای نانو ذرات BFO سنترشه در دمای 500°C ، ویژگی فرومغناطیسی را با مغناطش اشباع emu/g $2,800$ ، مغناطش باقیمانده $0,04\text{ emu/g}$ و میدان واردندگی 50 Oe نشان می‌داد. مغناطش اشباع با افزایش دمای تجزیه تا 600°C به مقدار $0,25\text{ emu/g}$ کاهش یافته است. این مقدار مغناطش مشاهده شده در فریت بیسیمومت خالص ناشی از قطع نظم پادفرومغناطیسی بلندبرد در سطح ذره است. در نتیجه، با کاهش اندازه ذره به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم سهم اسپین‌های جفت نشده در سطح به نسبت کل گشتاورهای مغناطیسی ذره، افزایش می‌یابد. علاوه بر این، ناهمسانگردی سطح با توجه به فشارهای سطح نیز سبب رفتار مغناطیسی در نانوذرات و مغناطش ضعیف آنها می‌شود.

در بسیاری از روش‌های یاد شده از آب به عنوان حلال برای آماده سازی محلول نمک‌های نیترات فلزی استفاده می‌شود. اما نیترات بیسیمومت در آب حل نشده و به اکسی نیترات تبدیل می‌شود که در نتایج به عنوان فاز ناخالصی ظهرور می‌کند. برای نخستین بار با یک روش جدید بدون هیچ حلالی، نانوذرات تکفارز فریت بیسیمومت با اندازه دانه 47 nm به

جدول ۱ شرایط ساخت نانوذرات فریت بیسیمومت برای $0,5\text{ g}$ پودر.

دما $^{\circ}\text{C}$	اسیدنیتریک (cc)	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	نمونه
۶۰۰	۲۰	۱,۶۰	۱,۲۹	BFO -1
۶۰۰	۲۰	۱,۵۵	۱,۲۹	BFO -2
۶۵۰	۲۰	۱,۵۵	۱,۲۹	BFO -3
۶۵۰	۲۰	۱,۵۰	۱,۲۹	BFO -4
۶۵۰	۲۰	۱,۶۰	۱,۲۹	BFO -5

مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج با نمونه ارتعاشی (VSM) مدل 7400 (Lake Shore) در دمای ۱T ثبت شد.

جهت بررسی اثر pH، مدت زمان نوردهی و فعالیت کاتالیزوری، بر میزان تخریب متیل اورانژ ۱۰ میلی‌گرم نانوپروسکایت فریت بیسوموت به حجم ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۹ ppm متیل اورانژ اضافه شد، به‌طوری که تعداد ۵ نمونه از محلول ۹ ppm متیل اورانژ همراه فریت بیسوموت تهیه و pH محلول‌ها توسط pH سنج در گستره ۱/۵ تا ۴ با اسید نیتریک تعادل جذب - واجذب به مدت ۱۵ دقیقه در تاریکی در دمای ۱/۰ نرمال تنظیم شد. مخلوط به دست آمده جهت رسیدن به تعادل جذب - واجذب به مدت ۱۵ دقیقه در تاریکی در دمای ۱/۰ نرمال تنظیم شد. جرم مناسب فرابینتش (UV-Vis) محلول‌ها اندازه‌گیری شد. جرم نانوکاتالیزور یک پارامتر مهم دیگر در بررسی تخریب رنگ متیل اورانژ است. بر این اساس، نخست pH ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۹ ppm متیل اورانژ توسط اسید نیتریک رقیق شده ۰/۱ نرمال در مقدار ۲ تنظیم شد. سپس مقادیر متفاوتی از نانوکاتالیزورهای BFO-2 و BFO-3 به آن اضافه شد. محلول نمونه و محلول شاهد هم‌زمان به مدت ۱۲۰ دقیقه زیر تابش مستقیم نورخورشید قرار گرفتند و هر ده دقیقه، جذب الکترونی آن‌ها توسط دستگاه UV-Vis اندازه‌گیری شد.

بحث و بررسی بررسی‌های ساختاری

شکل ۱ الگوهای XRD نانو پودرهای فریت بیسوموت تهیه شده در شرایط مختلف را نشان می‌دهد. گزارش شده است که بیسوموت در طی فرایند گرمادهی از ماده خارج می‌شود و برای حفظ مقدار این عنصر در ماده باید مقدار بیسوموت بیشتر انتخاب شود [۲۶، ۲۷]. بنابراین در اینجا، نخست دو نمونه با شرایط جدول ۱ یکی با مقدار نیترات بیسوموت ثابت و دیگری مقدار بیشتر بیسوموت در دمای ۰°C ۶۰۰ گرمادهی شدن. بررسی‌های ساختاری نمونه‌ها با استفاده از بسته تجاری X'pert R3c بیانگر تشکیل ساختار پروسکایت لوزی‌رخ با گروه فضایی 1518-086-01 JCPDS همخوانی دارند. با این حال، فازهای ناخالصی Fe₂O₃، Bi₂O₃، Bi₂₅Fe₄₀O₉ و BFO-۱ و BFO-۲ مشاهده شد. مقدار این فازهای ناخالصی در نمونه BFO-۲ بسیار کمتر است. در ادامه با انتخاب نمونه

الگوهای XRD نمونه‌ها با استفاده از پراش سنج Cu-Ka مدل D8 Advanced Bruker AXS ۳۰ kV و ۳۰ mA (۳۵) به طول موج ۱۵۴۰ Å و صافی نیکل در گستره‌ی زاویه‌ای $\theta = ۲۰-۸۰^\circ$ در دمای اتاق ثبت شد. در این پژوهش نخست الگوهای XRD به منظور شناسایی فازهای ناخالصی احتمالی موجود در نمونه‌ها با استفاده از نرم افزار X'Pert، تحلیل شدند. در ادامه، محاسبات ساختاری به روش ریتولد با استفاده از نرم افزار Fullporf انجام شدند. روش ریتولد یک روش ریاضی در به دست آوردن الگوی XRD شبیه سازی شده بر اساس الگوی XRD تجربی نمونه و ساختار بلورشناسی ماده است. اساس کار این روش کمینه کردن اختلاف مربعات الگوی محاسباتی با الگوی تجربی XRD است. همچنین ریزکرنش (E) و اندازه بلورک (D) نمونه‌ها با استفاده از روش هالدر-واگر (H-W) به دست آمد اساس روش H-W تقریب زیر برای پهن‌شدگی قله‌های پراشی β_{hkl} یک تابع شبه‌وبت است [۲۴، ۲۵].

$$\beta_G^2 + \beta_{RKL} \beta_L = \beta_{RKL}^2 \quad (1)$$

β_{hkl} پنهانی قله در نیم شدت بیشینه و β_G و β_L به ترتیب مولفه‌های گاوسی و لورنتسی آن هستند که در این روش، اندازه بلورک و ریزکرنش به ترتیب توسط توابع گاوسی و لورنتسی داده می‌شوند. فرمول ارائه شده برای روش H-W به صورت زیر است [۲۴، ۲۵]:

$$(\beta_{hkl}^*/d_{hkl}^*)^2 = (1/D) (\beta_{hkl}^*/d_{hkl}^{*2}) + (E/2)^2 \quad (2)$$

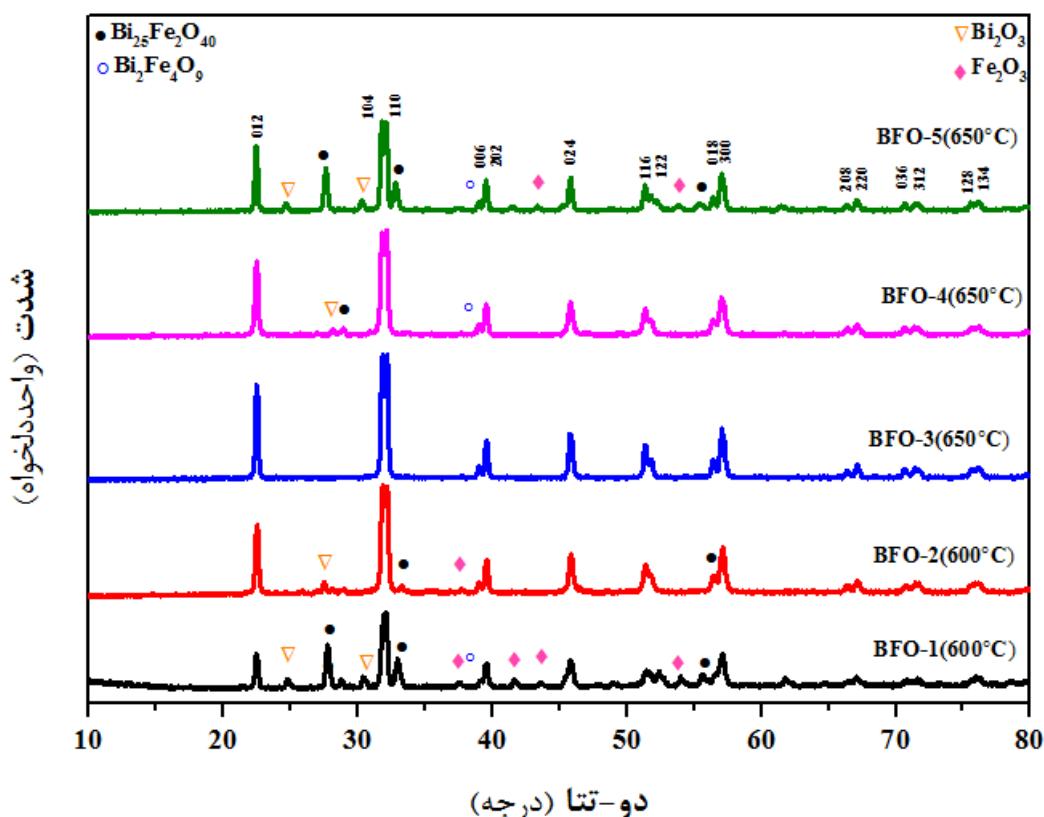
که در آن $\lambda/2\sin\theta = \lambda/2\sin\theta/\lambda = \beta_{hkl}^*$ و $d_{hkl}^* = \lambda/2\sin\theta$ هستند. به منظور بررسی مشخصه‌های سطحی نمونه‌های مورد بررسی، تصاویر آنها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIR8 (TEM)، تهیه شده اندازه ذرات نمونه‌ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی CM30 عبوری (TEM)، تهیه شده توسط دستگاه مدل 300kV تعیین شد. به منظور شناسایی کیفی مولکول‌های موجود در نمونه‌ها گروه‌های عاملی موجود طیف فروسرخ آنها با دستگاه FT-IR پرکین-مر^۱ مدل RXI، در گستره عدد موجی ۴۰۰ تا 2000 cm^{-1} ثبت شد. منحنی‌های پسماند

ابعاد یاخته ششگوشی محاسبه کرد [۳۰، ۲۹]. برای مثال، حجم یاخته ششگوشی سه برابر حجم یاخته لوزی‌رخ است که با استفاده از رابطه زیر تعریف می‌شود:

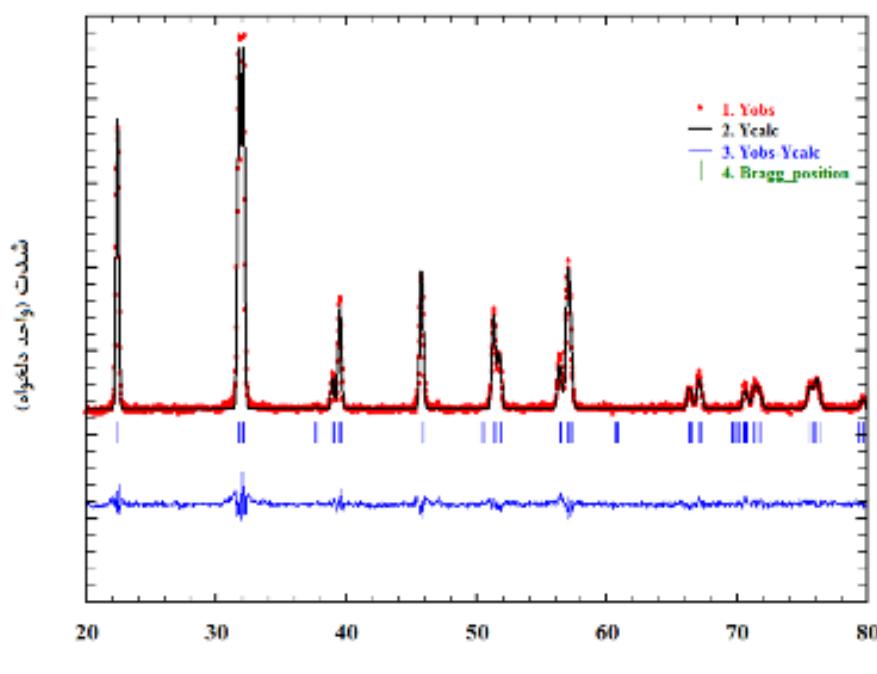
$$V_R = \frac{1}{3} V_H = \frac{1\sqrt{2}}{3} a_H^2 C \quad (۳)$$

مقادیر پارامترهای شبکه ششگوشی و لوزی‌رخ به دست آمده از برآنش الگوهای XRD برای همه نمونه‌ها در جدول ۲ آورده شده است. مقادیر به دست آمده برای همه نمونه‌ها تغییراتی ناچیز در ثابت‌های شبکه را نشان می‌دهند. یاخته یکه لوزی‌رخ با گروه فضایی R3c برای BFO-۳ با برنامه Diamond برآش شده الگوهای XRD در شکل ۳ با نمودار رسم شده است. مختصات اتم‌ها در BFO-3 به صورت: Bi (۰، ۰، ۰)، Fe (۰، ۰، ۰)، O (۰، ۰، ۰) و Bi-O (۰، ۰، ۰) است. همچنین برای طول پیوندهای Bi-O و Fe-O به ترتیب مقادیر ۳۰۸ و ۱۹۳ (Å) به دست آمد.

BFO-۲ و گرمادهی آن در دمای بیش از ۶۵۰ °C به ساختار خالص فریت بیسیمومت دست یافته‌یم. برای بررسی تأثیر مقدار اولیه نیترات بیسیمومت بر تشکیل ساختار فریت بیسیمومت در دمای ۶۵۰ °C، دو نمونه دیگر نیز با بیسیمومت کم و بیسیمومت زیاد مطابق با شرایط جدول ۱ ساخته شد. با این حال، مقداری Fe₂O₃ و Bi₂O₃، Bi₂₅Fe₂O₄₀ و Bi₂Fe₄O₉ در الگوهای XRD نمونه‌های BFO-۴ و BFO-۵ دیده شد که متفاوت از نتایج گزارش شده برای فریت بیسیمومت به روش‌های دیگر تهیه شده است [۲۸-۱۵]. حضور این فازهای ناخالصی موجب ویژگی‌های مغناطیسی و فتوکاتالیزوری متفاوتی برای فریت بیسیمومت شده که در این مقاله در مورد آن بحث می‌شود. پارامترهای شبکه‌ای یاخته یکه نمونه‌ها که به روش برآش الگوهای XRD با استفاده از نرمافزار Fullprof بدست آمد (شکل ۲ را ببینید). اشاره به محورهای ششگوشی دارد در حالی که نمونه دارای ساختار لوزی‌رخ با گروه فضایی R3c است. پارامترهای شبکه و ابعاد یاخته لوزی‌رخ را می‌توان با استفاده از



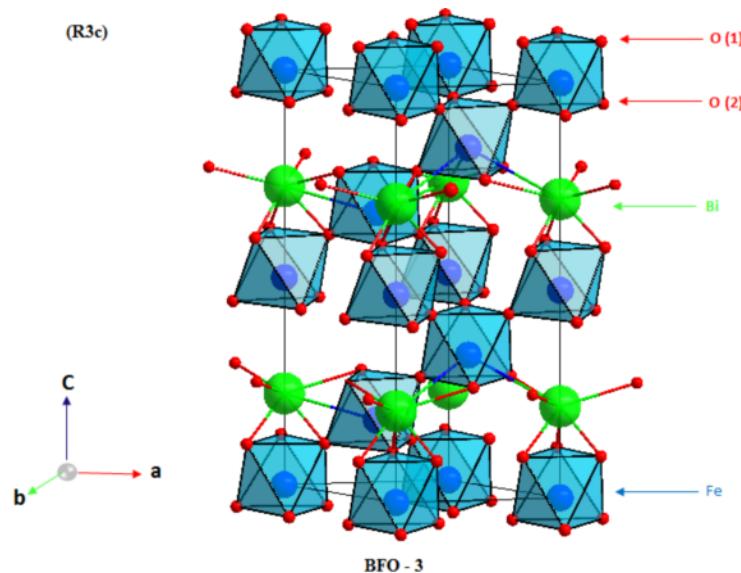
شکل ۱ الگوهای XRD نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف.



شکل ۲ برازش الگوهای XRD نمونه ۳ BFO با استفاده از نرم افزار Fullprof.

جدول ۲ پارامترهای شبکه ششگوشی و لوزی رخ نمونه های تهیه شده.

ریزکرنش و اندازه بلورک به روش هالدر-و-گنر (nm)	بدون واحد	فازهای ناخالصی تشکیل یافته	V_R (\AA^3)	$a_R = \beta_R = \gamma_R$ ($^\circ$)	$a_R = b_R = c_R$ (\AA)	V_H (\AA^3)	c_H (\AA)	$a_H = b_H$ (\AA)	نمونه
36.23	4.12	$\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}, \text{Fe}_2\text{O}_3$	123.7	59.360	5.620	371.1	13.833	5.566	BFO -1
30.90	4.12	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	123.6	59.34	5.620	371.1	13.834	5.565	BFO -2
29.60	4.26	-----	123.9	59.35	5.625	371.9	13.845	5.567	BFO -3
28.24	4.57	$\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}, \text{Bi}_2\text{O}_3$	123.8	59.34	5.623	371.6	13.842	5.568	BFO -4
32.80	3.99	$\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$	123.7	59.33	5.621	371.1	13.840	5.565	BFO -5



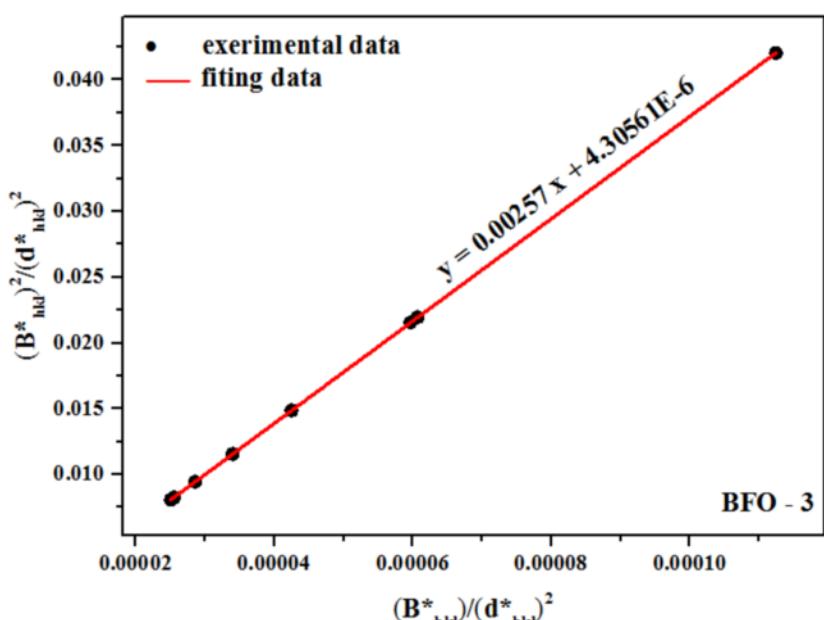
شکل ۳ ساختار لوزی رخ با گروه فضایی R3c برای BFO-3 که با نرم افزار Diamond ترسیم شده است.

مقادیر ثابت شبکه بزرگتر و اندازه بلورک کوچکتر هستند که به ریزکرنش کوچکتر در این نمونه‌ها مربوط است.

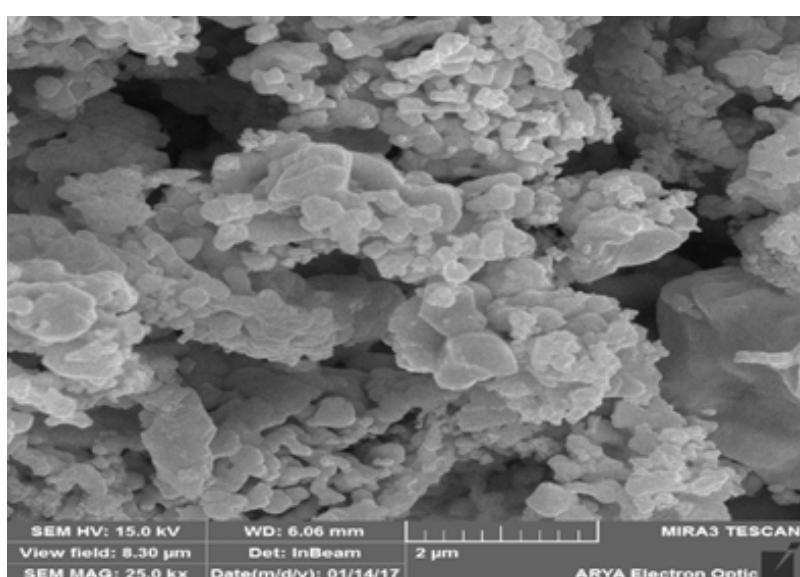
بررسی‌های ریزساختاری و ریختاری

شکل ۵ تصویر SEM از سطح نانوذرات نمونه BFO-3 (فریت بیسیمومت خالص) را نشان می‌دهد. که گواهی دیگر بر نانومقیاس بودن کاتالیزورها و همچنین نشان دهنده ساختار متخلخل آنهاست.

اندازه بلورک‌ها و مقادیر ریزکرنش محاسبه شده به روش هالدر-واگنر در جدول ۲ آورده شده است. در این روش، نمودار $(B_{hkl}^*/d_{hkl}^*)^2$ (محور Y) نسبت به $(B_{hkl}^*/d_{hkl}^*)^2$ (X) برای شدیدترین قله‌های (صفحات hkl) ساختار پروسکایت رسم می‌شود (شکل ۴) که یک خط راست با شیب مثبت است. اندازه بلورک (D) از معکوس شیب برازش خطی و ریزکرنش از ریشه عرض از مبدأ به دست می‌آید. با توجه به جدول ۲ دیده می‌شود که نمونه‌های فریت بیسیمومت با خلوص بهتر دارای



شکل ۴ محاسبه اندازه بلورک نمونه BFO-3 به روش رسم هالدر-واگنر.



شکل ۵ تصویر SEM نمونه BFO-3

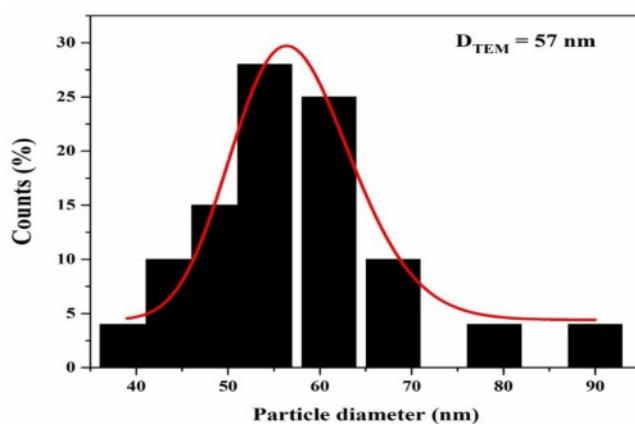
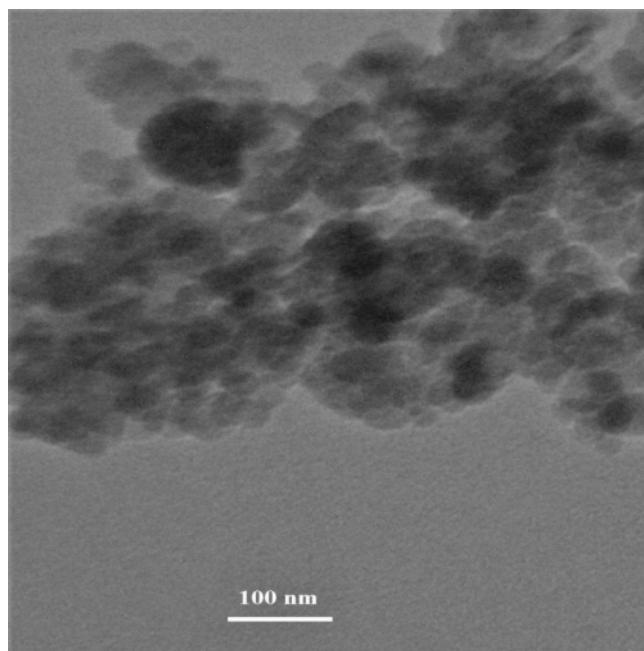
بررسی طیف سنجی FTIR

شکل ۷، طیف فروسرخ نمونه‌های BFO را در گستره‌ی ۴۰۰ تا ۲۰۰۰ cm⁻¹ نشان می‌دهد. بسامدهای ارتعاشی نوارهای جذبی در گستره ۴۰۰ تا ۸۰۰ cm⁻¹ مربوط به اکسیدهای پایدار است. قله جذب قوی اطراف cm⁻¹ ۵۵۳ مربوط به ارتعاشات کششی ذاتی اکسیژن - فلز در جایگاه هشت‌وجهی است [۲۴-۲۱]. قله جذب ضعیف در عدد موج ۴۴۶ cm⁻¹ مربوط به ساختار لوزی- رخ با تقارن پایین‌تر و مشخصه ارتعاشات خمثی نامتقارن آهن- اکسیژن از گروه هشت‌وجهی FeO₆ در ساختار پروسکایت است. قله‌های جذبی پیرامون عدد موج ۱۳۸۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن آنیون کربنات (COO⁻³) و در cm⁻¹ ۱۶۳۰ مربوط به ارتعاشات کششی کربوکسیل (COO⁻) هستند.

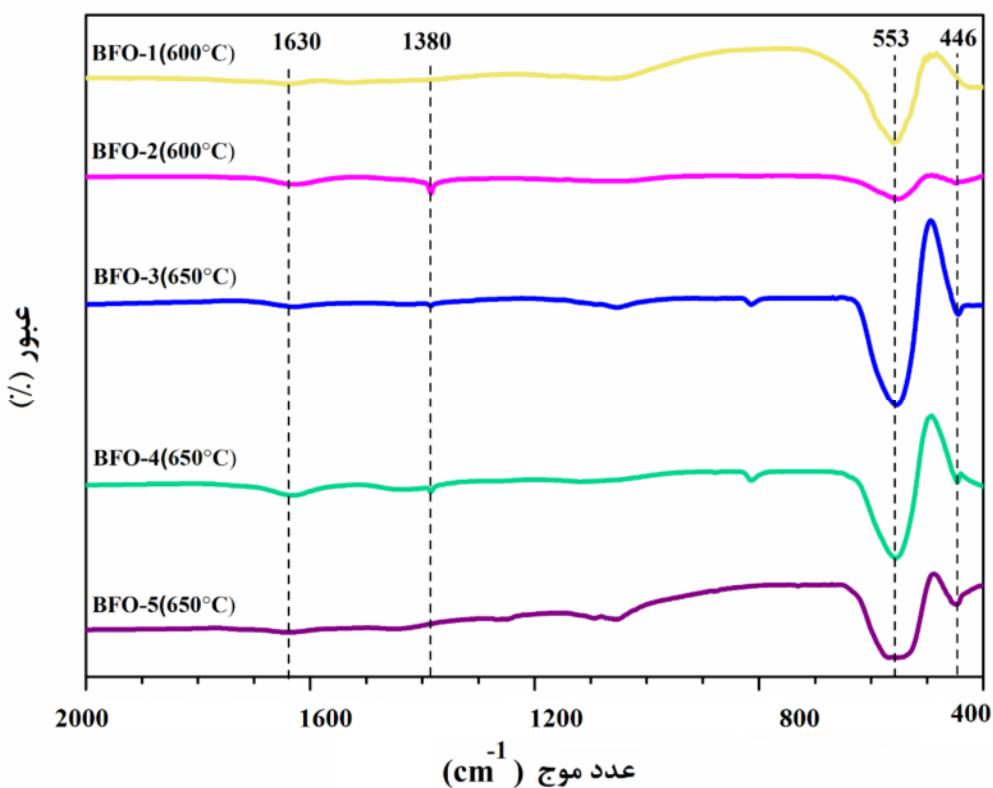
تصویر TEM نمونه ۳- BFO در (شکل ۶ الف) نشان داده شده است. دیده می‌شود که نانوذرات دارای ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر و دارای شکل هندسی متفاوتی هستند. در (شکل ۶ ب) نمودار توزیع اندازه ذرات این نمونه رسم شده است و میانگین اندازه ذره (d_{TEM}) برای این نمونه با استفاده از برازش توزیع اندازه ذرات باتابع توزیع لگاریتم نرمال [۳۱]، ۵۷ nm به دست آمد:

$$P(d) = \frac{1}{d\sigma_d\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma_d^2} \ln^2\left(\frac{d}{d_{TEM}}\right)\right) \quad (4)$$

که مقدار به دست آمده بزرگتر از اندازه بلورک بدست آمده از نتایج پراش پرتو X است. این تفاوت نتیجه‌ای از حضور نانوذراتی با اندازه‌ها و شکل‌های هندسی متفاوت است.



شکل ۶ الف) تصویر TEM و ب) نمودار ستونی توزیع ذرات به همراه برازش آن باتابع توزیع لگاریتم نرمال برای نمونه ۳- BFO.



شکل ۷ طیف FTIR نمونه‌های تهیه شده.

فرومغناطیس را نتیجه می‌دهد، و افزایش ثابت شبکه سبب افزایش طول پیوند Fe-O و کاهش زاویه پیوند Fe-O-Fe از ۱۸۰° می‌شود که کاهش برهمنکنش پادفرومغناطیسی را به همراه دارد [۳۲]. هر چند، رخداد هر یک از سه مورد بالا حضور یک فرومغناطیس را نتیجه می‌دهد، اما مغناطش اشباع بزرگ مشاهده شده در نمونه ۲ BFO-۲ نمی‌تواند به این دلایل باشد. در این نمونه، حضور ناخالصی Fe_3O_4 حتی به مقدار کم BFO-۳ دلیل این مغناطش است. از آنجا که اندازه ذرات نمونه ۳ (حدود طول دوره تناوب ساختار مارپیچی اسپین‌ها ۶۲ نانومتر) است، می‌توان نظم پادفرومغناطیسی آن را به این سبب دانست.

بررسی ویژگی‌های فتوکاتالیزوری (جادب)

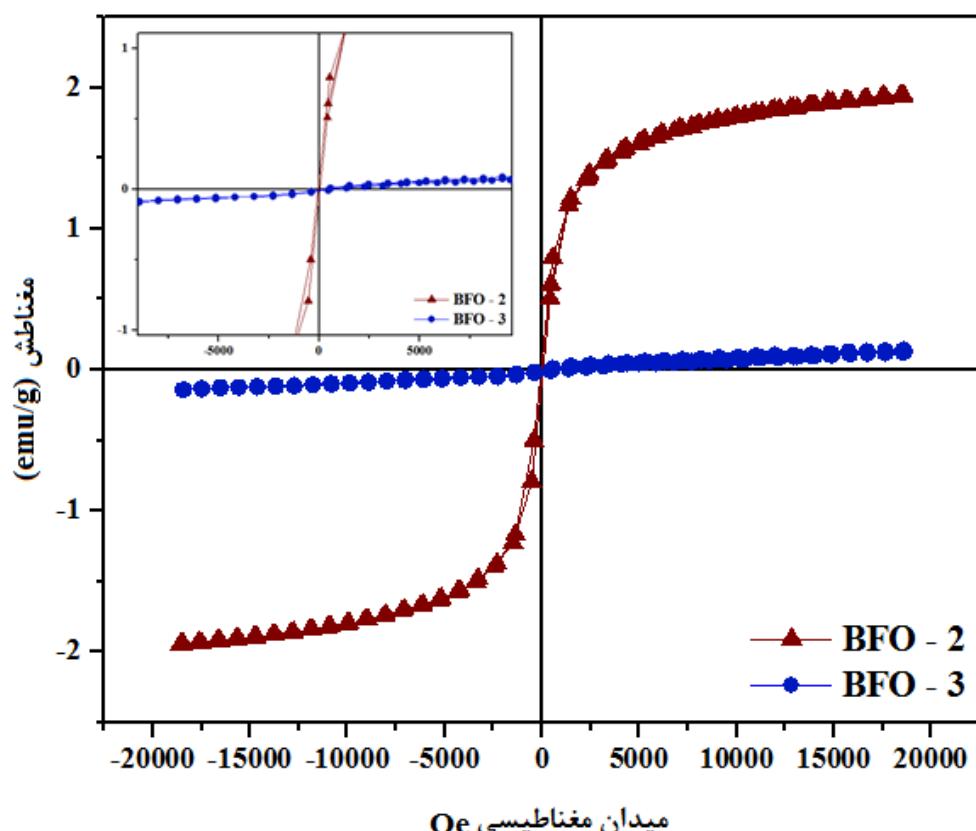
در همه پژوهش‌های انجام شده در زمینه جاذب‌ها، pH یکی از پارامترهای اصلی است که تاثیر آن به طور معمول به گروههای عاملی موجود بر جاذب و آلایند (جدب‌شونده یا رنگزا) باز می‌گردد. نتایج برآمده از بررسی pH برای تغییر جذب محلول آبی متیل اورانٹ به وسیله فریت بیسیمومت در

بررسی ویژگی‌های مغناطیسی

حلقه پسماند نانوذرات BFO-۲ و BFO-۳ در شکل ۸ نشان داده شده است که بیانگر تغییرات در خواص مغناطیسی است. مقدار مول نیترات بیسیمومت در هر دو نمونه ثابت است و فقط دمای گرمادهی آنها متفاوت بوده است. تغییرات خطی و کوچک مغناطش نمونه BFO-۳ با میدان مغناطیسی نشانگر پادفرومغناطیس بودن این نمونه است، ولی چنان که دیده می‌شود تغییرات نمونه ۲ BFO-۲ به شکل S است که معرف فرومغناطیس بودن این نمونه است. در جدول ۳ مقدار مغناطش پسماند، میدان وادراندگی و مغناطش اشباع آورده شده است. به طور کلی سه عامل اصلی ایجاد رفتار فرومغناطیسی در فریت بیسیمومت عبارتند از (۱) ریز شدن اندازه نانو بلورک‌ها تا کمتر از ۶۲ نانومتر (دوره تناوب ساختار مارپیچی اسپین‌ها) که آرایش مارپیچی اسپین‌ها شکسته می‌شود، (۲) اسپین‌های خنثی نشده روی سطح نانو بلورک‌ها که به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم در نانو بلورک‌ها افزایش می‌یابد و (۳) زاویه پیوند Fe-O-Fe برابر با ۱۸۰° که یک پاد-

(محلول‌های بازی) وجود بار منفی (OH^-) بر جاذب افزایش یافته و باعث ایجاد دافعه بین جاذب و جذب‌شونده می‌شود که میزان جذب را کاهش می‌دهد. رنگ‌زدایی متیل اورانٹ در حضور اسید و کاتالیزور بسیار قابل توجه است. در pH pBFO با ۲، بیشترین مقدار جذب ماده رنگزا (متیل اورانٹ) روی داده است.

جدول ۴ ارائه شده است. یافته‌ها نشان داد که با تغییر مقدار pH، کلاریز فرآیند افزایش می‌یابد. در محلول‌های اسیدی با کاهش pH، بار مثبت (H^+) بر سطوح جاذب افزایش یافته و باعث فعال کردن سطح کاتالیزور می‌شود. در نتیجه بارهای منفی جذب‌شونده (MO) تمایل بیشتری برای جذب بر سطح جاذب دارند و میزان جذب افزایش می‌یابد. با افزایش pH



شکل ۸ حلقه پسماند مغناطیسی نانوذرات BFO-۲ و BFO-۳

جدول ۳ نتایج VSM نانوذرات BFO-۲ و BFO-۳

وادرندگی $H_c(\text{Oe})$	اشبع مغناطش $M_s(\text{emu/g})$	باقیمانده مغناطش $M_r(\text{emu/g})$	نمونه
۴۱,۵۱۷	۱,۹۴	۰,۰۶۴	BFO-2
۷۲,۷۲۸	۰,۱۴	۰,۰۰۳	BFO-3

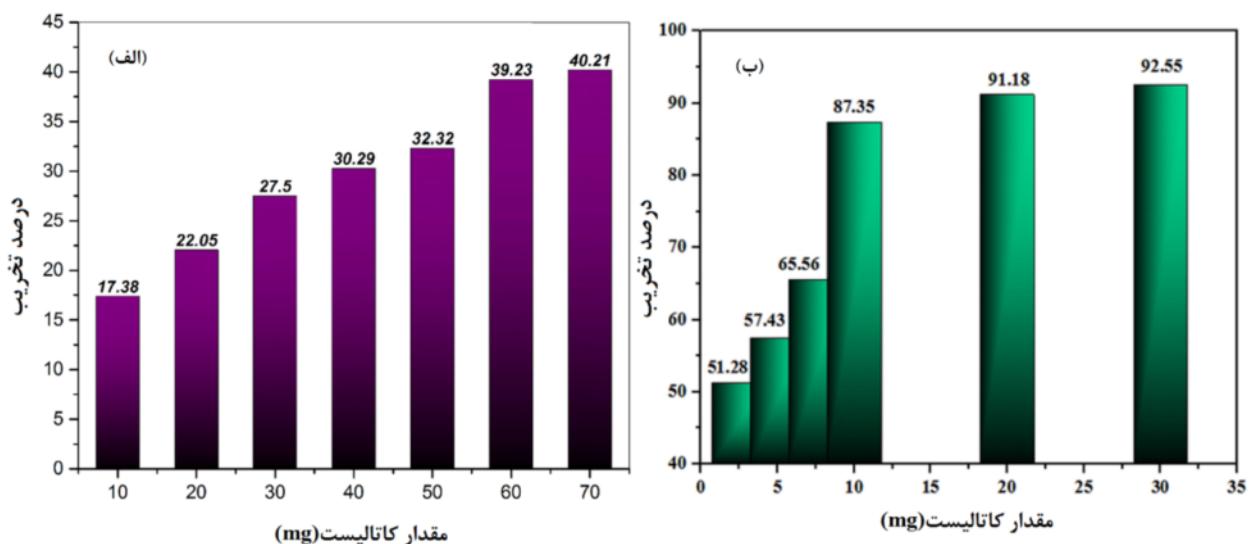
جدول ۴ بررسی تاثیر pH بر تغییرات جذب محلول آبی متیل اورانٹ

pH	۱,۴۰	۲,۰۲	۳,۰۵	۴,۰۰
λ_{max}	۵۰۸	۵۰۸	۵۰۴	۴۷۴
جذب	۰,۸۱۳۷	۰,۹۸۲	۰,۸۴۲۸	۰,۶۱۰۶

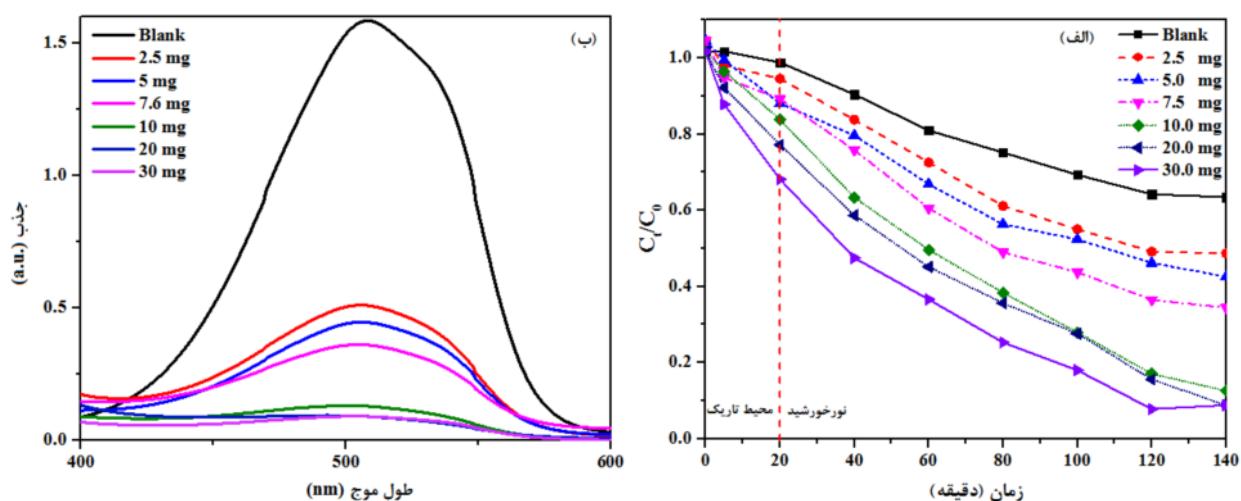
۶۰ و ۱۰ میلی‌گرم را به ترتیب به عنوان مقدار بهینه کاتالیزورهای BFO-۲ و BFO-۳ انتخاب می‌کنیم. همه آزمون‌های فوتوكاتالیزوری در ۱۲۰ دقیقه در حضور نور خورشید در $pH = 2$ و مقدار ۱۰ میلی‌گرم نانو کاتالیزور انجام شد. چنان که از شکل ۹ دیده می‌شود، میزان تخریب برای نمونه BFO-۳ بسیار بیشتر از نمونه BFO-۲ است و این به دلیل خالص بودن نمونه BFO-۳ است. حضور مقدار کم فازهای ناخالصی در نمونه BFO-۲ اثر منفی بر میزان تخریب متیل اورانز دارد.

به منظور بررسی اثر زمان تابش نور خورشید بر فرآیند رنگزدایی، آزمایش‌ها جدأگانه در محیط تاریک و زیر تابش نور خورشید انجام شد (شکل ۱۰ را ببینید). اثر تابش نور خورشید بر میزان تخریب کاتالیزور BFO-۳ در شکل ۱۰ نشان داده شده است، که به نظر می‌رسد که تابش نور خورشید باعث حرکت سریعتر مولکول‌های متیل اورانز به سمت جاذب شده است و درنتیجه مکان‌های جذب ماده رنگزا بر جاذب (کاتالیزور) راحت‌تر در دسترس مولکول‌های ماده رنگزا (متیل-اورانز) قرار می‌گیرند [۳۳]. میزان تخریب بالای ۱۰، ۲۰، و ۳۰ میلی‌گرم در نور خورشید به خاطر ویژگی فوتوكاتالیزوری نانوذرات فریت بیسیمومت است.

برای بررسی اثر حضور ناخالصی‌ها بر ویژگی‌های کاربردی نمونه فریت بیسیمومت، اندازه‌گیری فوتوكاتالیزوری برای دو نمونه BFO-۲ و BFO-۳ در تخریب متیل اورانز انجام شد (شکل ۹ را ببینید). به منظور بررسی این عامل در فرآیند رنگزدایی، مقدادر ۱۰، ۵۰، ۴۰، ۳۰، ۲۰، ۱۰، ۵، ۲/۵، ۲۰، ۳۰ میلی‌گرم برای نمونه BFO و مقدادر ۱۰، ۵۰، ۴۰، ۳۰، ۲۰، ۱۰، ۵ میلی‌گرم از جاذب سنتز شده برای نمونه BFO-۳ در $pH = 2$ انتخاب شد. مقدادر جاذب برای هر نمونه به طوری انتخاب شد که میزان تخریب به اشباع برسد. این رفتار برای هر نمونه با مقدادر متفاوتی دیده شد. نمودارها نشان می‌دهد که BFO-۲ حتی در مقدار خیلی بیشتر از BFO-۳ نمی‌تواند تخریب کامل را انجام دهد. همچنین با بررسی نتایج به دست آمده، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش مقدار جاذب، رنگزدایی نیز افزایش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به افزایش مکان‌های سطح تماس جاذب و افزایش دسترسی به مکان‌های جذب توسط مولکول‌های ماده رنگزا نسبت داد [۳۳]. بیشترین مقدار تخریب BFO-۳ در ۱۰ و ۳۰ میلی‌گرم تقریباً یکسان است و برای نمونه BFO-۲ در ۶۰ و ۷۰ میلی‌گرم مقدار تخریب یکسان است. انتخاب ۳۰ و ۷۰ میلی‌گرم در حجم زیاد برای استفاده مناسب نیست. با افزایش بیشتر غلظت کاتالیزور، ذرات کاتالیزور دچار انباشتگی می‌شوند که سبب کاهش سطح موثر آن می‌شود. بنابراین مقدار



شکل ۹ اثر مقدار کاتالیزور (الف) BFO-۲ و (ب) BFO-۳ بر درصد تخریب متیل اورانز (۲۰ ml ۹ ppm محلول در $pH = 2$)



شکل ۱۰ (الف) فرآیند تخریب میتل اورانژ به وسیله ۳ BFO بر حسب زمان تابش خورشید (۲۰ ml محلول ۶ ppm pH = ۲) و (ب) طیف جذبی UV-Vis نمونه‌ها در پایان زمان اندازه‌گیری.

[3] Haanpour A., Amighian J., Mozaffari M., "preparation of ultrafine Bi-substituted Yttrium Iron Garnet (Bi-YIG)", www.ijcm.ir. 2004; 12 (1):23-30

[4] Rezaei M., Sanavi Khohnood D., Dehghan E., "Study of structural and magnetic properties of BiFeO_3 nanoparticles co-doped with Ba and La", www.ijcm.ir. 2016; 24 (3):563-572.

[5] Schmid H., "Multi-ferroic magnetoelectrics", Ferroelectrics 162 (1994) 317–338.

[6] Smolensky G.A., Isupov V.A., Agronovskaya A.I., "New ferroelectrics of complex composition of the type, $A_2^{+2}(B_I^{+2} B_{II}^{+5})O_6$ ", Soviet physics, Solid state 1 (1959) 150-151.

[7] Wang J., Zheng H., Nagarajan V., Liu B., Ogale S. B., Viehland D., Venugopalan V., Schlom D. G., Wutting M., Ramesh R., Neaton J. B., Waghmare U. V., Hill N. A., Rabe K. M., Science, 299 (2003) 1719

[8] Lebeugle D., Colson D., Forget A., Viret M., "Very large spontaneous electric polarization in BiFeO_3 single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields", Applied Physics Letters 91 (2007) 022907.

[9] Satoh H., Koseki S.i., Takagi M., Chung W.Y., Kamegashira N., "Heat capacities of LnCrO_3 (Ln =rare earth)", Journal of Alloys and Compounds 259 (1997) 176.

[10] Ruette B., Zvyagin S., Pyatakov A. P., Bush A., Li J. F., Belotelov V. I., Zvezdin A. K., Viehland D., "Magnetic-field-induced phase

برداشت

در این پژوهش، نانوذرات فریت بیسیمومت به روش سیترات-نیترات در شرایط مختلف تهیه شدند. الگوی XRD و طیف سنجی FTIR تشکیل ساختار پروسکایت لوزی رخ (گروه فضایی R3c) خالص را برای نمونه تهیه شده با مقدار نیترات بیسیمومت ثابت و گرمادهی شده در ۶۵۰°C تایید می‌کند اما در دیگر نمونه‌ها مقداری فاز ناخالصی دیده شد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که حضور مقدار بیشتر یا کمتر مول نیترات بیسیمومت در دمای‌های مختلف، کمکی به تشکیل فاز خالص نمی‌کند. مقادیر مغناطش نمونه‌ها نشان می‌دهد که ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات به طور قابل توجهی واپسی به ناخالصی-هاست. بررسی‌های فوتوكاتالیزوری نمونه‌ها نشان می‌دهد که درصد تخریب بسیار بیشتر متیل اورانژ به وسیله نمونه خالص نسبت به نمونه چندفارزی نتیجه‌ای از تاثیر منفی فازهای ناخالصی بر فرآیند تخریب است.

مراجع

- [1] Khedri H., Gholizadeh A., Malekzadeh A., "Effect of annealing temperature on structural, optical and catalytic properties of Cu-Zn ferrite nanoparticles", www.ijcm.ir. (2016) 24 (2) :297-
- [2] Amighian J., Mozaffari M., "Dependence of Magnetic Properties of Barium Ferrite on Additives and Microstructure", www.ijcm.ir. 1997; 5 (2) :73-82.

- combustion method”, Advanced Materials Letters* 3 (2012) 533-538.
- [20] Naeimi A.S., Dehghan E., Sanavi Khoshnoud D., Gholizadeh A., “Enhancement of ferromagnetism in Ba and Er co-doped BiFeO_3 nanoparticles”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 393 (2015) 502–507.
- [21] Gholizadeh A., “ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ nanoperovskites as CO oxidation catalysts: structural and catalytic properties”, *Journal of the American Ceramic Society* 100 (2017) 859-866.
- [22] Gholizadeh A., Malekzadeh A., “Structural and redox features of $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ nanoperovskites for ethane combustion and CO oxidation”, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 14 (2017) 404–412.
- [23] Gholizadeh A., Yousefi H., Malekzadeh A., Pourarian F., “Calcium and strontium substituted lanthanum manganite-cobaltite [$\text{La}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_x\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$] nano-catalysts for low temperature CO oxidation”, *Ceramics International* 42 (2016) 12055-12063.
- [24] Gholizadeh A., Malekzadeh A., Ghiasi M., “Structural and magnetic features of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ nano-catalysts for ethane combustion and CO oxidation”, *Ceramics International* 42 (2016) 5707–5717.
- [25] Gholizadeh A., Jafari E., “Effects of sintering atmosphere and temperature on structural and magnetic properties of Ni-Cu-Zn ferrite nanoparticles: Magnetic enhancement by a reducing atmosphere”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 422 (2017) 328–36.
- [26] Lisnevskaya I. V., Petrova A.V., “Low-Temperature Synthesis of the Multiferroic Compound BiFeO_3 ”, *Inorganic Materials* 45 (2009) 930–934.
- [27] Nazemian M., Sanavi Khoshnood D., Sanavi Khoshnood R., “Study of structural, Microstructural and magnetic properties of BiFeO_3 nanoparticles co-doped with Y and La”, Volume 10, Issue 34, Spring 2015, Page 83-90.
- [28] Gholizadeh A., “Structural and magnetic investigations of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) perovskite nano-particles”, www.ijcm.ir. 2015; 22 (4) :599-606.
- transition in BiFeO_3 observed by high-field electron spin resonance: Cycloidal to homogeneous spin order”, *Physical Review B* 69 (2004) 064114.
- [11] 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. M., Wuttig M., Ramesh R., “Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Film Heterostructures”, *Science* 299 (2003) 1719.
- [12] Wei W., Xuan H., Wang L., Zhang Y., Shen K., “The magnetoelectric coupling in rhombohedral-tetragonal phases coexisted $\text{Bi}_{0.84}\text{Ba}_{0.20}\text{FeO}_3$ ”, *Physica B: Condensed matter* 407 (2012) 2243.
- [13] Gao T., Chen Z., Zhu Y., Niu F., Huang Q., Qin L., Sun X., Huang Y., “Synthesis of BiFeO_3 nanoparticles for the visible-light induced photocatalytic property”, *Materials Research Bulletin* 59 (2014) 6-12.
- [14] Jia De-Ch., Xu J.-H., Ke H., Wang W., Zhou Y., “Structure and multiferroic properties of BiFeO_3 powders”, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 3099–3103.
- [15] Wang X., Zhang Y., Wu Zh., “Magnetic and optical properties of multiferroic bismuth ferrite nanoparticles by tartaric acid-assisted sol-gel strategy”, *Materials Letters* 64 (2010) 486–488.
- [16] 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 (2013) 443–448.
- [17] Li Sh., Lin Y.-H., Zhang B.-P., Wang Y., Nan C.-W., “Controlled Fabrication of BiFeO_3 Uniform Microcrystals and Their Magnetic and Photocatalytic Behaviors”, *The Journal of Physical Chemistry C* 11 (2010) 2903–2908.
- [18] Shabani S., Mirkazemi S.M., Masoudpanah S.M., Abadi P.T.D., “Synthesis and Characterization of Pure Single Phase BiFeO_3 Nanoparticles by the Glyoxylate Precursor Method”, *Journal of Superconductivity and Novel* 27 (2014) 2795–2801.
- [19] Layck S., Verma H. C., “Magnetic and dielectric properties of multiferroic BiFeO_3 nanoparticles synthesized by a novel citrate

- Bulgarian Chemical Communications 48 (2016) 430–439.
- [32] Dey K., Majumdar S., Giri S., "Structural correlation to magnetodielectricity and coercivity at room temperature in multiferroic $Bi_{0.7}Ba_{0.3-x}Pb_xFeO_3$ ", Acta Materialia 61 (2013) 379.
- [33] Crini G., Gimbert F., Robert C., Martel B., Adam O., Morin-Crini N., De Giorgi F., Badot P.M., "The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies", Journal of Hazardous Materials, 153 (2008) 96-106.
- [29] Arora Manisha, et al. "Structural, optical and multiferroic properties of $BiFeO_3$ nanoparticles synthesized by soft chemical route", Journal of superconductivity and novel magnetism 26.2 (2013): 443-448.
- [30] Gholizadeh A., "A comparative study of physical properties in Fe_3O_4 nanoparticles prepared by coprecipitation and citrate methods", Journal of the American Ceramic Society 100 (2017) 1–12.
- [31] A. Gholizadeh, A. Malekzadeh, M. Ghiasi, "Structural, magnetic and catalytic properties of Co substituted manganite nano-perovskites",