

## 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 قهرخی\*، میریم 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، فریتبیسموت ( $\text{BiFeO}_3$ ) آلاییده با مس  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$  با مقادیر مس ۰/۳۰ و ۰/۲۵، ۰/۱۵ و ۰/۱۰، ۰/۰۵  $y = 0/0$  به روش سل-ژل در دمای  $650^\circ\text{C}$  و زمان ۶۰ دقیقه تهیه شد. با روش‌های پراش پرتوی ایکس (XRD)، طیفسنجی (FESEM) و طیفسنجی پراکنده ایکس (EDX)، ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها بررسی گردید. بررسی نشان داد که با افزودن  $\text{Cu}$  در صد فاز فریتبیسموت کم و فازهای ثانویه  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ،  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  و  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  بیشتر شده است. ویژگی‌های ساختاری و دیالکتریکی نمونه‌ها با مغناطیسی سنج نمونه ارتعاشی (VSM) و LCR سنج بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزودن  $\text{Cu}$  به نمونه‌ها، ویژگی مغناطیسی آنها بهبود یافته است. ثابت دیالکتریک حقیقی و موهومی نمونه‌ها با افزایش بسامد کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده رفتار طبیعی دیالکتریک در فریتبیسموت است.

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

نتیجه اهمیت فناوری بالایی دارند [۲]. برای مثال، حضور هم‌زمان دو نظام فروالکتریک و فرومغناطیس در یک فاز چهار نوع حالت ترکیبی مختلف از مغناطش و قطبش به وجود آورده و یک حافظه چهار حالتی فراهم می‌کند که می‌تواند چگالی ذخیره داده‌ها را به طور قابل توجهی افزایش دهد. مهم‌تر از ذخیره داده‌ها، مغناطوالکتریک یک جفت‌شدگی قوی و خطی میان نظم‌های فروالکتریکی و فرمغناطیسی ایجاد می‌کند. چنین حافظه‌هایی می‌توانند مزیت‌های حافظه‌های فرومغناطیسی و فروالکتریکی را با هم داشته باشند. در بین مواد چندفرمی، فریتبیسموت تنها ماده‌ای است که نظم فروالکتریکی را با دمای کوری  $K_{\text{C}} = 1103$  و  $T_{\text{N}} = 643$  در دمای اتناق پادفرومغناطیسی را با دمای نیل  $K = 643$  دارد. این دارای پرووسکایت ( $\text{ABO}_3$ ) و لوزی‌رخ، با گروه فضایی  $R_{3c}$  است. این ویژگی‌ها باعث اهمیت

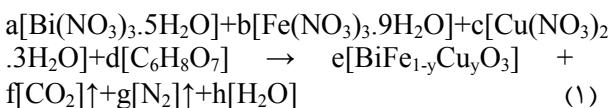
### مقدمه

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 پیدید آمدن مواد چندفرمی و مغناطوالکتریک 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 چندفرمی موادی دارای دست کم دو نظم از نظم‌های فروئیک (فرومغناطیس، فروالکتریک، فرومغناطیسی و فروتروپویدی) به طور همزمان هستند. این امر باعث می‌شود تا این نظم‌ها در کنار هم عیوب را هم‌بوشی کنند و در

\*نویسنده مسئول، تلفن‌نامه: ۰۶۱۳۳۳۱۰۴۰، پست الکترونیکی: musavi\_ebrahim@yahoo.co.uk

مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O با خلوص ۹۹ درصد و اسید سیتریک C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> با خلوص ۹۹ درصد، همه از شرکت چم - لب استفاده شد. واکنش شیمیایی موازنۀ شده (۱) در رابطه (۲) قرار داده شد تا مقدارهای مورد نیاز تعیین گردد.



$$\begin{aligned} \text{ضریب در واکنش شیمیایی} &= \frac{\text{جرم مولی ماده اولیه}}{\text{مقدار ماده اولیه بر حسب گرم}} \\ \text{ضریب در واکنش شیمیایی} &= \frac{\text{جرم مولی ماده اولیه}}{\text{ضریب در واکنش شیمیایی} \times \text{جرم مولی ماده دومی}} \\ \text{ضریب در واکنش شیمیایی} &= \frac{\text{جرم مولی ماده اولیه}}{\text{ضریب در واکنش شیمیایی} \times \text{جرم مولی ماده دومی}} \end{aligned} \quad (2)$$

حروف a, b, c, d, e, f, g و h در رابطه (۱) ضرایب مولی پس از موازنۀ واکنش با مقادیر مختلف مس ۰,۳۰ و ۰,۲۵، ۰,۲۰ و ۰,۱۵، ۰,۱۰ و ۰,۰۵ = y، تعیین گردیدند. مواد اولیه برای ساخت ۲ گرم از  $\text{BiFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$  در جدول ۱ آورده شده اند. برای ساخت نانوذرات فریت‌بیسموت آلاییده با مس- $\text{Cu}_y\text{O}_3$  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  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$  به آن افزوده شد. سپس برای تنظیم 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 بهمدت 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، فریت‌بیسموت آلاییده با مس با  $y=0,20$  به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد. سپس نمونه-های آلاییده با مس پس از پخت دوباره آسیا شده و ویژگی‌های ساختاری آن‌ها توسط پراش‌سنجد پرتوی ایکس (XRD) و فیلیپس طیف‌سنجد تبدیل فوریه - فروسرخ (FT-IR) مدل BOMEN/MB102، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA3 بررسی شدند. هم‌چنین ویژگی‌های دی‌الکتریکی نمونه‌ها با دستگاه LCR سنجد تعیین گردیدند.

ویژه فریت‌بیسموت شده‌اند [۳]. پژوهش‌های جدی پیرامون مواد چندفرمودی از سال ۱۹۵۹ آغاز شد. در این سال لاندائو و لیفسنیتز، امکان جفت‌شدگی درجه‌های آزادی الکتریکی و مغناطیسی در برخی از مواد را پیش‌بینی کردند [۴]. در سال ۱۹۹۰ اشمید و کوبل، ساختار فریت‌بیسموت با پرتوی ایکس بررسی نمودند که اشمید در سال ۱۹۹۴ برای نخستین بار واژه چندفرمودی را برای بعضی از این مواد به کار برد [۵]. همه پژوهش‌ها تا این سال‌ها بیشتر پیرامون مواد کپه‌ای چندفرمودی صورت گرفته بود زیرا این نمونه‌ها به‌ویژه فریت‌بیسموت به دلیل ضعیف بودن ویژگی‌های مغناطیسی و الکتریکی، تا مدتی به‌فراموشی سپرده شده بودند [۶]، تا اینکه با تحول جهانی فناوری نانو، ویژگی‌ها و کاربردهای جدیدی برای فریت‌بیسموت شناخته شد. در سال ۲۰۰۳، رامش و همکارانش با پژوهش‌هایی که بر لایه‌های نازک فریت‌بیسموت انجام دادند توانستند ویژگی‌های مغناطیسی و قطبی‌پذیری آن را نسبت به نمونه کپه‌ای بهبود بخشنند [۷]. امروزه، کاربرد فریت‌بیسموت در حسگرهای گازی نیمرسانا، حافظه‌های دیجیتالی و حسگرهای الکترونیکی و غیره توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. فریت  $\text{BiFeO}_3$  که اغلب در علم مواد نامیده می‌شود، یک ترکیب شیمیایی با ساختار BFO پرووسکایت لوزی‌رخ واپیچیده، با گروه فضایی  $R_{3c}$  است. این ماده یک ماده چندفرمودی 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 فتوکاتالیزوری فریت-بیسموت از عناصر مختلفی از چون  $\text{Ba}^{2+}$  و  $\text{Gd}^{3+}$  [۹]، La- $\text{Mn}$  [۱۰]، Co [۱۱] و Zn-Co [۱۲] و همچنین آلایش فریت‌بیسموت با مس به روش سل-ژل کمتر بررسی گردیده است. از این‌رو، در این پژوهش نانوذرات فریت‌بیسموت آلاییده با مس به روش سل-ژل تهیه شده و ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و دی‌الکتریکی آن بررسی گردید.

مواد و روش‌ها

برای ساخت نانوذرات فریت بیسیمومت آلاییده با مس-<sub>1</sub>BiFe<sub>1-x</sub>Cu<sub>y</sub>O<sub>3</sub>، به روش سل-ژل، از مواد اولیه نیترات بیسیمومت ۵ آبه Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O، با خلوص ۹۸/۵ درصد، نیترات آهن ۹ آبه Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O، با خلوص ۹۸ درصد، نیترات مس ۳ آبه

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

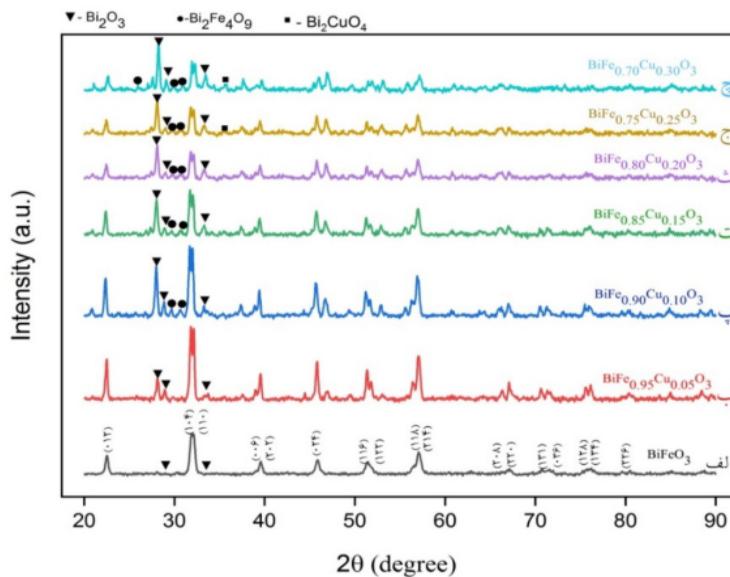
نام مواد اولیه	جرم مولی (mol)	ضریب مولی در واکنش	جرم ماده (g)
نیترات بیسموت ۵ آبه	۴۸۵.۰۷۲	۱۰۰	۳۰.۸۶
نیترات آهن ۹ آبه	۴۰۲.۹۹۷	۸۰	۲۰.۰۶
نیترات مس ۳ آبه	۲۴۱.۶۰۱	۲۰	۰.۳۰۶
اسید سیتریک	۱۹۲.۱۲۴	۱۶۰	۱۹۵.۴

BFO (JCPDS: ۰۱-۰۸۶-۱۵۱۸) و  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (JCPDS: ۰۰-۰۱۴-۰۶۹۹)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (JCPDS: ۰۰-۰۱۴-۰۶۹۹)،  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  (JCPDS: ۰۰-۱۸۸۶) و  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (JCPDS: ۷۲-۱۸۳۲) درصد فازهای هر نمونه محاسبه و نتایج آن در جدول ۲ آورده شده است. در این رابطه، I و A به ترتیب شدت قلهای و مجموع کل شدت قلهای پراش فاز در هر نمونه است.

$$\text{درصد فاز} = \frac{\sum I_i(y)}{A} \quad (۳)$$

### نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات فریت-بیسموت بدون مس و آلاییده با مس با فرمول شیمیایی  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$  با مقدادیر مس  $y = ۰.۳۰$ ،  $۰.۲۵$ ،  $۰.۲۰$ ،  $۰.۱۵$ ،  $۰.۱۰$ ،  $۰.۰۵$ ،  $۰.۰۰$  دمای پخت  $650^\circ\text{C}$  و زمان پخت ۶۰ دقیقه را نشان می‌دهد. طیفها در گستره زاویه‌ای  $2\theta = ۲۰^\circ$  تا  $۸۰^\circ$  درجه، با گام‌های  $0.04^\circ$  درجه تهیه شده‌اند. الگوی هر نمونه با برنامه X'Pert High Score Plus با کارت‌های استاندارد



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های آلاییده با مس  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$  (الف)،  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$  (ب)،  $\text{BiFe}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_3$  (ج)،  $\text{BiFe}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_3$  (د)،  $\text{BiFe}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}\text{O}_3$  (ه)،  $\text{BiFe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_3$  (و)،  $\text{BiFe}_{0.70}\text{Cu}_{0.30}\text{O}_3$  (ز)،  $\text{BiFeO}_3$  (غ).

جدول ۲ درصد فاز با مقدادیر مختلط مس.

ماده	درصد فاز $\text{BiFeO}_3$	درصد فاز $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$	درصد فاز $\text{BiFe}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_3$	درصد فاز $\text{BiFe}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_3$	درصد فاز $\text{BiFe}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}\text{O}_3$	درصد فاز $\text{BiFe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_3$	درصد فاز $\text{BiFe}_{0.70}\text{Cu}_{0.30}\text{O}_3$
$\text{BiFeO}_3$	۱۰۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$	۰	۱۰۰	۰	۰	۰	۰	۰
$\text{BiFe}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_3$	۰	۰	۱۰۰	۰	۰	۰	۰
$\text{BiFe}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_3$	۰	۰	۰	۱۰۰	۰	۰	۰
$\text{BiFe}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}\text{O}_3$	۰	۰	۰	۰	۱۰۰	۰	۰
$\text{BiFe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_3$	۰	۰	۰	۰	۰	۱۰۰	۰
$\text{BiFe}_{0.70}\text{Cu}_{0.30}\text{O}_3$	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۱۰۰

شکل ۲ طیفهای FT-IR ژل خشک فریت‌بیسیمومت و نمونه‌های آلاییده با مس  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$  با مقادیر  $0.30$  و  $0.20$ ،  $y = 0.10$  با دمای پخت  $650^\circ\text{C}$ ، و زمان پخت  $60$  دقیقه در گستره  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد. نوارهای جذبی ژل خشک در گستره  $1000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به اکسید فلزها هستند. نوارهای پیرامون  $1384 \text{ cm}^{-1}$  و  $1605 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی  $\text{NO}_3^-$  و ارتعاش‌های خمши  $\text{NH}_3$  و درهای پهن و گستردۀ حدود  $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3700 \text{ cm}^{-1}$  از پیوند  $\text{OH}$  هستند (شکل ۲ الف). با مقایسه ژل خشک و نمونه‌های آلاییده با مس، نتیجه گرفته می‌شود که درهای پهن در ناحیه  $3100 - 3700 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی مولکول آب و گستره  $1618 - 1620 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های خمши آب و نشانگر رطوبت در نمونه‌ها هستند. نوارهای جذبی در گستره  $400 - 450 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به اکسید فلزها،  $\text{Cu-O}$  و  $\text{Fe-O}$ ،  $\text{Bi-O}$ ،  $\text{Fe-O-Cu}$ ، عمق درهای مربوط به ارتعاش‌های کششی  $\text{O}-\text{O}$  پیرامون  $814 \text{ cm}^{-1}$  به کمتر شده و به عمقدرهای حدود  $814 \text{ cm}^{-1}$  افزوده می‌شود. درهای حدود  $814 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های خمши و کششی  $\text{O}-\text{Fe}-\text{O}$  در ساختار پرووسکایت که از مشخصه‌های گروههای  $\text{FeO}_6$  در ساختار پرووسکایت هستند. با آلایش مس در فریت‌بیسیمومت و افزایش آن، برای همه نمونه‌ها نوارهای جذبی وجود دارند که تایید کننده ساختار پرووسکایت نمونه‌هast، که با نتایج XRD همخوانی دارد [۱۶، ۱۴].

شکل ۳ تصاویر FESEM فریت‌بیسیمومت بدون آلایش و نمونه‌های آلاییده با مس  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$  با مقادیر  $0.30$  و  $0.20$ ،  $y = 0.10$  با دمای پخت  $650^\circ\text{C}$  و زمان پخت  $60$  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 بهم چسبیده و توده‌ای شده‌اند که می‌تواند به دلیل ویژگی مغناطیسی آنها باشد [۲۰].

چنان که از شکل ۱ الف دیده می‌شود، در فریت‌بیسیمومت خالص، قلهای نزدیک بهم (۱۰۴) و (۱۱۰)، (۱۱۸) و (۱۲۲)، (۱۱۸) و (۲۱۴) کاملاً از هم جدا هستند و درصد فاز ثانویه  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  تشکیل شده بسیار ناچیز است. با افزودن  $\text{Cu}$ ، درصد فاز  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  افزایش پیدا کرده، بهطوری که شدت قله اصلی فاز فریت‌بیسیمومت کم و قله فاز ثانویه  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  افزایش یافته است. در نمونه‌های با درصد بیشتر مس، قلهای  $\text{Bi}_2\text{O}_9$  و  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  افزایش یابد، شدت قله‌ها کمتر و پهن شدگی آنها بیشتر می‌شود. اندازه متوسط ریزبلورک‌ها (D) با رابطه (۴) (رابطه شر) [۱۸] و ثابت‌های شبکه (a, c) و حجم سلول باخته یکه ( $V_{cell}$ ) از رابطه‌های (۵) و (۶) [۱۹] محاسبه شده و نتایج در جدول (۳)، آورده شده‌اند.

$$D = \frac{0.9\lambda}{L \cos \theta} \quad (4)$$

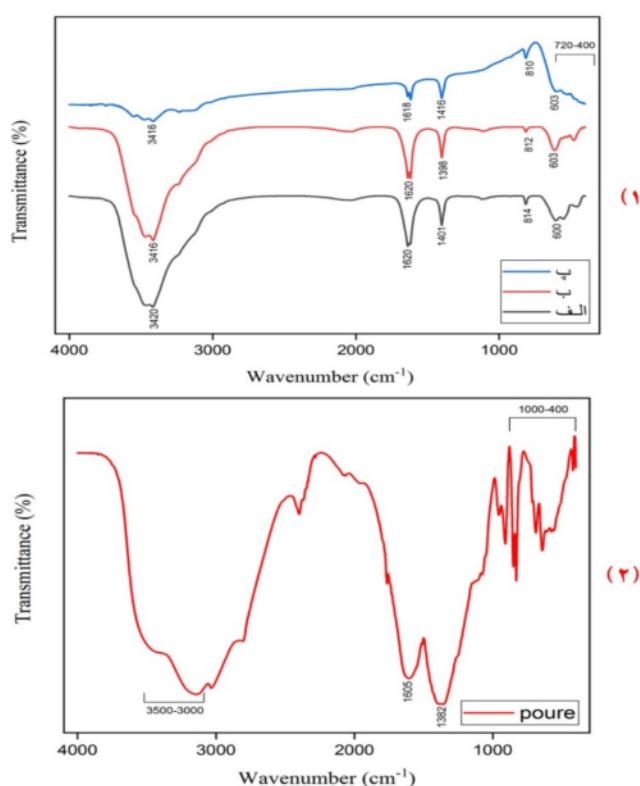
$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

$$V_{cell} = a^2 c \sin 120 = 0.86 a^2 c \quad (6)$$

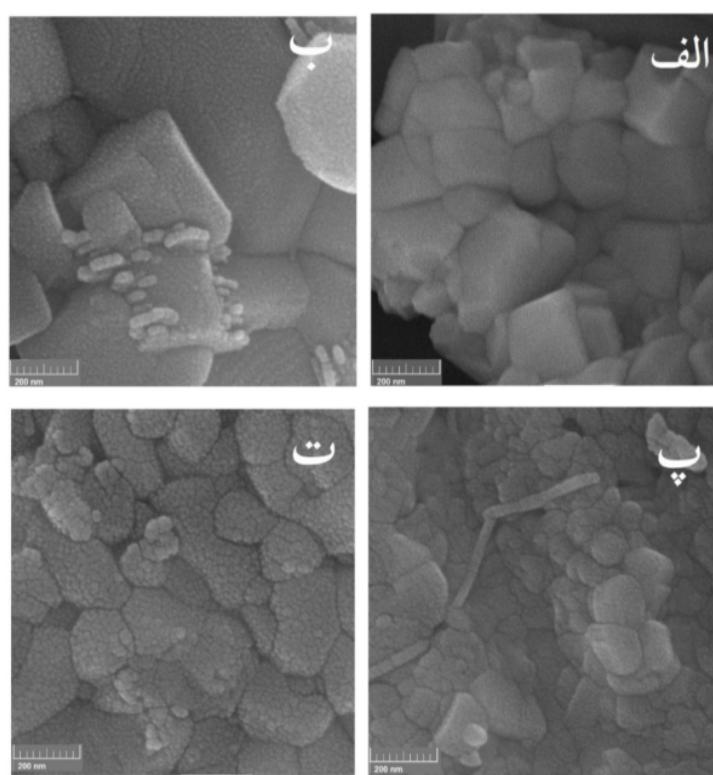
در رابطه (۴)،  $\lambda$  و  $\theta$  به ترتیب طول موج پرتوی  $X$ ، پهنهای قله در نیم شدت بیشینه و زاویه برآگ و در رابطه (۵)،  $c$ ،  $a$ ،  $d_{hkl}$  ثابت‌های شبکه و  $(hkl)$  شاخص‌های میلر هستند. در جدول (۳) دیده می‌شود که متوسط اندازه نانوبلورک‌ها با آلایش مس، کاهش یافته که این می‌تواند به علت حضور یون مس در مرزدانه‌ها که عاملی برای جلوگیری از رشد آن‌هاست. با جانشانی مس در ساختار فریت‌بیسیمومت، قلهای 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 ( $0.64 \text{ nm}$ ) در مقایسه با شعاع یونی آهن ( $0.56 \text{ nm}$ ) نسبت داد. تغییرات ایجاد شده در ساختار باعث تغییر زاویه پیوندی  $\text{O}-\text{Fe}-\text{O}$  در نمونه‌ها و تغییر ساختار از لوزی‌رخ با گروه فضایی  $R\bar{3}c$  به ساختار شبکه‌مکعبی شده است [۱۹-۱۷].

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

D(nm)	$V(\text{\AA}^3)$	$c(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	ماده
۵۷	۴۳۲.۸۶۴۱	۱۳.۸۷۸۸	۵.۵۸۴۷	$\text{BiFeO}_3$
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	۵.۵۸۵۲	$\text{BiFe}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}\text{O}_3$
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 فریتبیسموت خالص و ب) نمونه‌های آلاییده با مس  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$  با  $y = 0.20$ ،  $y = 0.10$  و  $y = 0.30$



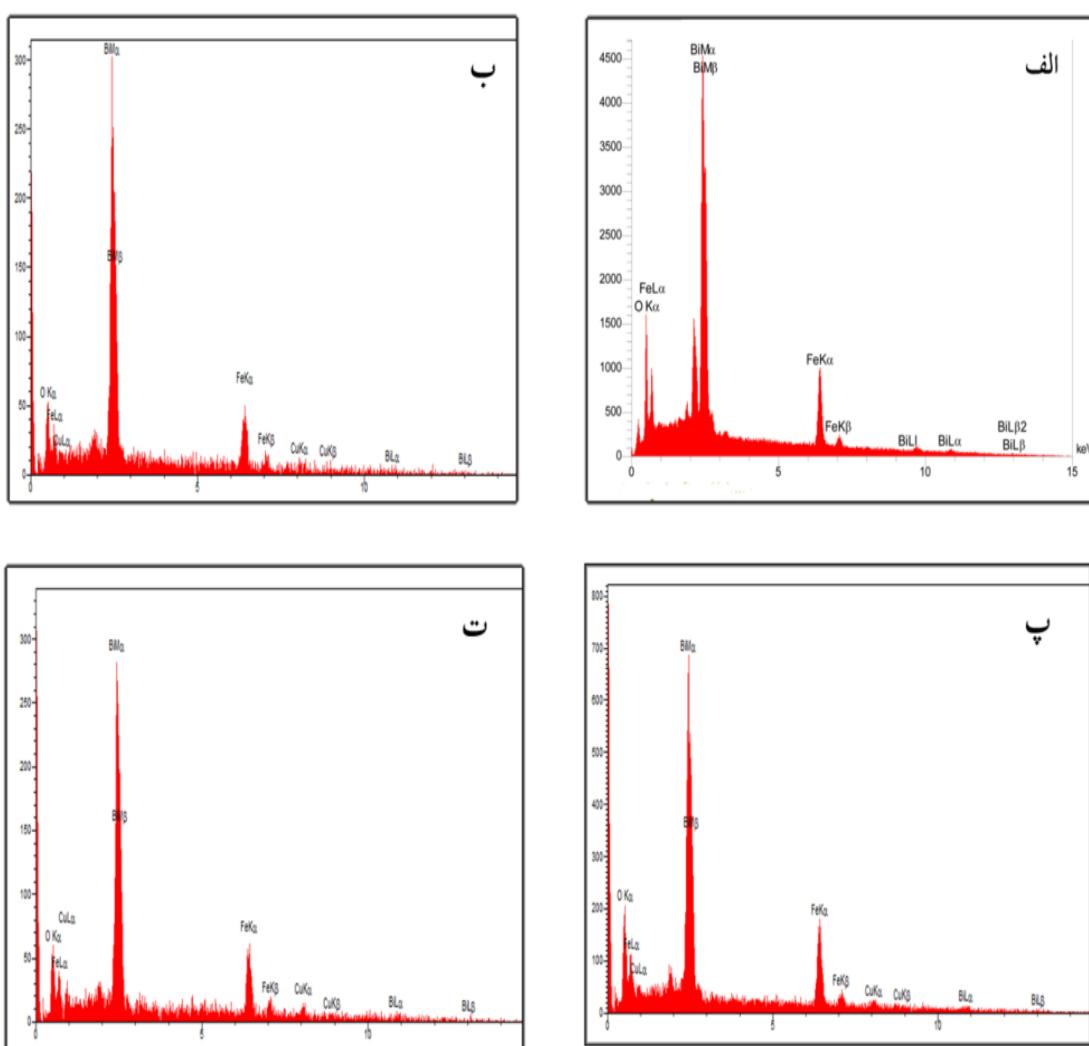
شکل ۳ تصاویر FESEM نمونه‌های آلاییده با مس  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$  با (الف)  $y = 0.10$ ، (ب)  $y = 0.20$ ، (پ)  $y = 0.30$  و (ت) پور

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

ماده	متوسط اندازه ذرات (nm)
$\text{BiFeO}_3$	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 آلایش را نشان می‌دهد، تنها عناصر Fe، Bi، O در ماده حضور دارند و هیچ قلة عنصر دیگری در آن دیده نشد. در طیف‌های EDX نمونه‌های آلاییده با Cu (شکل‌های ۴ ب تا ت)، حضور قله‌های Cu تاییدکننده جانشین شدن آن‌ها در شبکه فریت‌بیسموت بوده، که با افزایش مقدار مس، ارتفاع قله اصلی فریت‌بیسموت کاهش یافته و به ارتفاع قله مس افزوده شده است [۲۱].

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

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

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

برای بررسی ویژگی‌های دیالکتریکی، از نمونه‌ها قرصی ساخته شد که به عنوان 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 فریت‌بیسموت آلاییده با مس  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$  با مقادیر  $y = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$  در آنها تقویت شده است و نمونه‌ها در  $H = 12000 \text{ Oe}$  به اشباع رسیده‌اند. با افزودن مقادیر بیشتر  $\text{Cu}$ ، اندازه متوسط نانوذرات کاهش یافته و منجر به سرکوب ساختار اسپین چرخان (مارپیچی) در فریت‌بیسموت شده و از تکمیل شدن دوره تناوب ( $\lambda = 64 \text{ nm}$ ) اسپین چرخان جلوگیری کرده است و این باعث افزایش مغناطش مکروسکوپی در نمونه‌ها می‌گردد. از سویی با جانشین شدن مس دو ظرفیتی 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 [۲۶-۲۸]. همچنین با افزایش آلایش

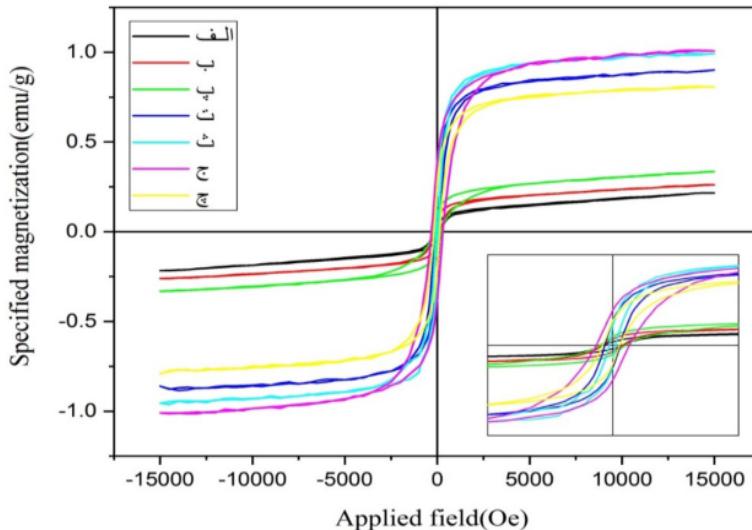
$$\dot{\epsilon} = \frac{cd}{\epsilon A} \quad (7)$$

$$\ddot{\epsilon} = \epsilon \tan\delta \quad (8)$$

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

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

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  $y = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$  در  $0^\circ\text{C}$ ، دمای پخت  $650^\circ\text{C}$  و زمان پخت  $60$  دقیقه را نشان می‌دهد. نتایج مشخصه‌یابی مغناطیسی نمونه‌ها در جدول ۵ آورده شده است. دیده می‌شود که با آلایش  $\text{Cu}$ ، 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  $\text{Cu}$ ، اندازه متوسط نانوذرات کاهش یافته و منجر به سرکوب ساختار اسپین چرخان (مارپیچی) در فریت‌بیسموت شده و از تکمیل شدن دوره تناوب ( $\lambda = 64 \text{ nm}$ ) اسپین چرخان جلوگیری کرده است و این باعث افزایش مغناطش مکروسکوپی در نمونه‌ها می‌گردد. از سویی با جانشین شدن مس دو ظرفیتی 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 [۲۶-۲۸]. همچنین با افزایش آلایش



شکل ۵ حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌های آلاییده با مس  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$  (الف:  $y = 0.05$ ، ب:  $y = 0.10$ ، پ:  $y = 0.15$ ، ت:  $y = 0.20$ ، ث:  $y = 0.25$ ، ج:  $y = 0.30$ ). [DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.2.13.6]

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

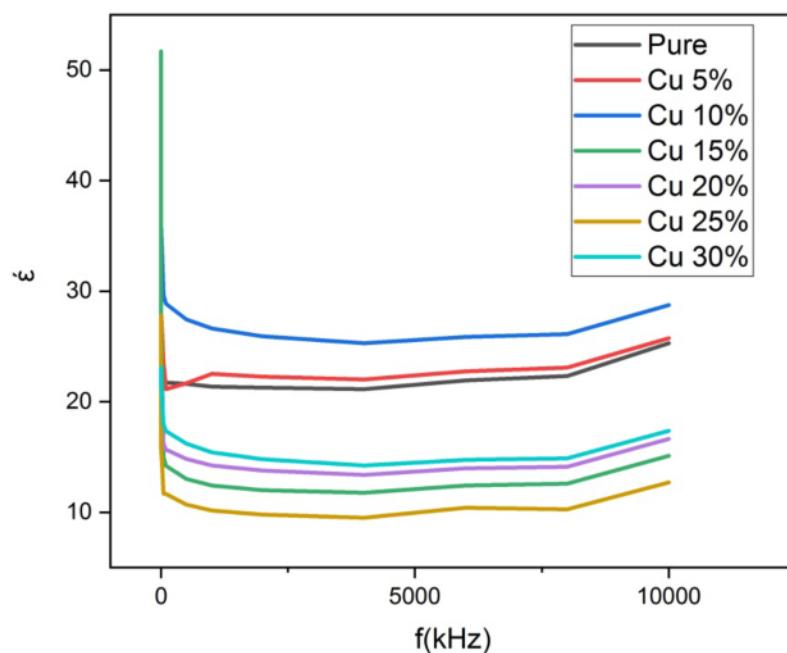
$M_s(\text{emu/g})$	$M_r(\text{emu/g})$	$H_c(\text{Oe})$	مقدار آلایش	ماده بر اساس مقادیر مختلف
۰.۲۰	۰.۰۴	۱۶۹.۲۷	۰.۰	$\text{BiFeO}_3$
۰.۲۴	۰.۰۷	۲۰۵.۰۳	۰.۰۵	$\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$
۰.۳۰	۰.۱۰	۲۴۲.۴۱	۰.۱۰	$\text{BiFe}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_3$
۰.۸۸	۰.۲۷	۱۳۹.۶۲	۰.۱۵	$\text{BiFe}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_3$
۰.۹۸	۰.۲۲	۷۲.۹۷	۰.۲۰	$\text{BiFe}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}\text{O}_3$
۰.۹۶	۰.۳۹	۳۰.۳۱۵	۰.۲۵	$\text{BiFe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_3$
۰.۷۹	۰.۱۷	۱۳۰.۲۷	۰.۳۰	$\text{BiFe}_{0.70}\text{Cu}_{0.30}\text{O}_3$

نمونه‌ها را کنترل می‌کند. بر پایه نظریه کوب، ثابت دیالکتریک در بسامدهای پایین از مرزدانه‌ها ناشی می‌شود که به علت مقاومت الکتریکی بالا در مرزدانه‌ها، دارای مقادیر بالای 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 ۶ و ۷ برای همه نمونه‌ها با افزایش بسامد به سرعت کاهش می‌یابند، و زیر یک بسامد معین، به یک مقدار ثابت می‌رسند.

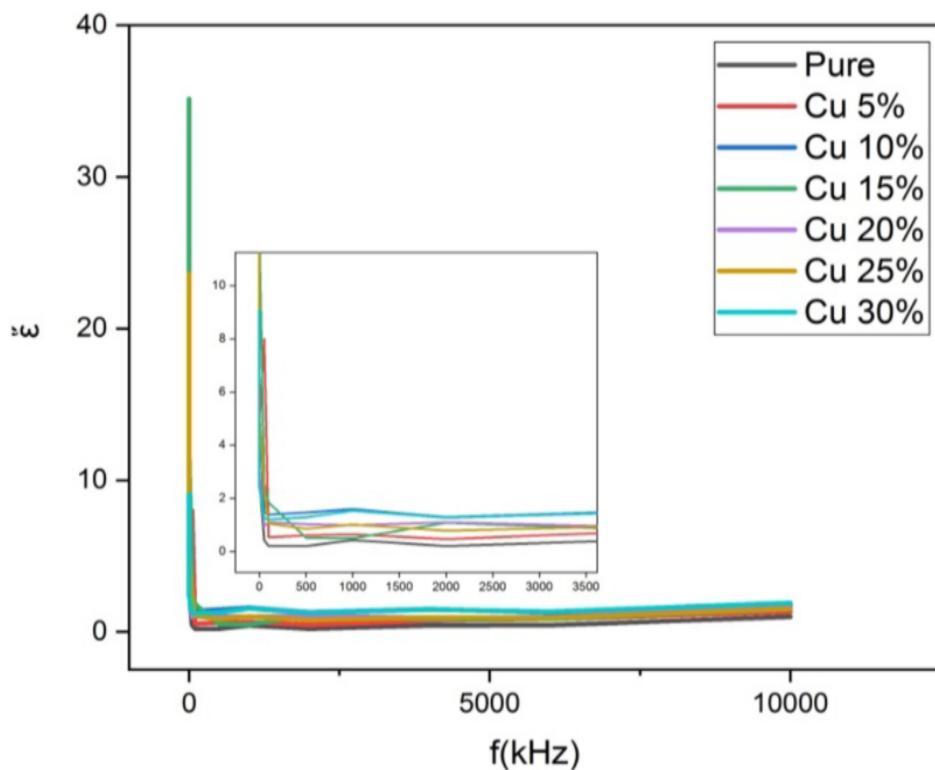
شکل ۸ تغییرات رسانندگی الکتریکی ( $\sigma_{ac}$ ) نسبت به بسامد نمونه‌های ساخته شده با  $\omega$ های مختلف نشان می‌دهند. دیده می‌شود که با افزایش بسامد، رسانندگی افزایش می‌یابد این بر اساس مدل‌های ماکسول – واگنر و کوب قابل توضیح است [۲۹-۳۱]. همچنین برپایه شکل ۶، با افزایش مقدار مس ثابت دیالکتریک نمونه‌ها 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].

در اینجا  $c$ ،  $d$  و  $\epsilon_0$  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  $\delta$  زاویه اتلاف،  $f$  بسامد بر حسب هرتز هستند. یکای اتلاف دیالکتریک  $(\Omega \cdot F \cdot Hz)^{-1}$  و یکای رسانندگی  $(\Omega \cdot m)^{-1}$  است.

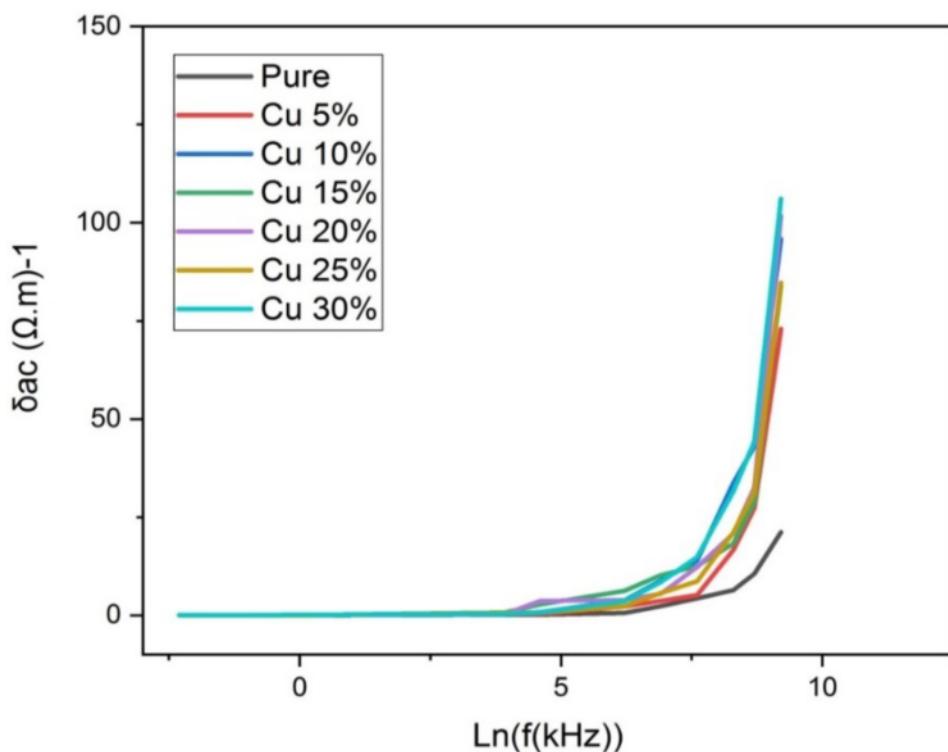
شکل‌های ۶ و ۷ نمودار ثابت دیالکتریک و اتلاف دیالکتریک نسبت به بسامد را برای نمونه‌های با  $\omega$ های مختلف نشان می‌دهند. با افزایش بسامد، ثابت دیالکتریک حقیقی و موهومی کاهش می‌یابند که نشان‌دهنده رفتار طبیعی دیالکتریک در فریت بیسموت است و می‌توان این امر را با مدل ماکسول – واگنر و کوب توجیه کرد. بر 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، به طور 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



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



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



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

- [2] Kubel F., Schmid H., "Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite  $\text{BiFeO}_3$ ", *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  $\text{BiFeO}_3$  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  $\text{BiFeO}_3$  multiferroic thin film heterostructures," *Mag. Sci.*, 299, 1719-1722, (2003).
- [8] Li C., Soh K. C. K., Wu P., "Formability of  $\text{ABO}_3$  Perovskites," *Journal of Alloys Compound*, 372, 40-48, (2004).
- [9] Das R., Sarkar T., Mandal K., "Multiferroic properties of  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  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  $\text{La}-\text{Mg}$  co-doped multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  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  $\text{BiFeO}_3$  ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ ) Nanoparticles," *IEEE Transactions on Magnetics*, 56, (2020).

**برداشت**

در این پژوهشی، نخست نانوذرات فریت‌بیسموت ( $\text{BiFeO}_3$ ) با دمای پخت  $650^\circ\text{C}$  و زمان پخت ۶۰ دقیقه به روش سل-ژل تهییه شدند. سپس نمونه‌های آلاییده با مس  $\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$  با مقادیر مس  $y = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$  و  $0.30$  با افزودن  $\text{Cu}$  درصد فاز  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  افزایش یافته بطوری که شدت قله اصلی فاز فریت-بیسموت کم و قله فاز ثانویه  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  بیشتر شده است با افزودن  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  و  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  دیده شدند. همچنین با افزایش مقدار  $\text{Cu}$ ، شدت قله‌ها کمتر، پهن‌شدگی آن‌ها بیشتر و متوسط اندازه نانوبلورک‌ها با آلایش مس کاهش یافته است. مشخصه‌یابی مغناطیسی نمونه‌ها نشان داد که با افزایش  $\text{Cu}$ ، ویژگی مغناطیسی نمونه‌ها بهبود یافته است، به طوری که نمونه‌ها در میدان مغناطیسی  $12000\text{ Oe}$  به اشباع رسیدند. ثابت دیالکتریک حقیقی و موهومی نمونه‌ها با افزایش بسامد کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده رفتار طبیعی دیالکتریک در فریت‌بیسموت است. همچنین با افزایش بسامد، رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها افزایش می‌یابد، این تغییرات بر اساس مدل-های ماکسول - واگر و کوپ قابل توضیح هستند. از بررسی -های انجام شده بر نانوذرات آلاییده با مس مشخص گردید که نمونه‌ی آلایش یافته با مقدار مس  $y = 0.20$  نسبت به سایر نمونه‌ها مطلوب‌تر است.

**قدرتانی**

نویسنده‌گان 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).

- [20] Lotey G.S., Verma N.K., "Multiferroism in rare earth metals-doped  $\text{BiFeO}_3$  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  $\text{BiFeO}_3$  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  $\text{Bi Fe O}_3$  single crystals", Applied Physics Letters, 92, 192906, (2008).
- [25] Bellakki M. B., Manivannan V., "Citrate-gel synthesis and characterization of yttrium-doped multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ ", J. Sol-Gel. Sci. Technol., 53, 184-192, (2010).
- [26] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Alirezai 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  $\text{BiFeO}_3$  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 ( $\text{BiFeO}_3$ ) 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  $\text{BiFeO}_3$  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 BismuthFerrite ( $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ) 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 nanoparticels," ,Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 27, 245-254, (2018).
- [18] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Ahmadi M., Kazeminezhad I., "Effects of  $\text{Bi}^{3+}$  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 ( $\text{BiFeO}_3$ )", 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  $Dy_xBi_{1-x}FeO_3$  Solid Solutions," Material Science, 42, 136-142, (2007).