بررسی ساختاری، میکروساختاری و مغناطیسی نانو ذرات بیسموت فریت آلاییده

شده با لانتانيوم و ايتريم

مرضیه ناظمیان^۱، داود ثانوی خشنود^{۱، *} و راضیه ثانوی خشنود^۲

^ادانشگاه سمنان، دانشکده فیزیک، سمنان، ایران ^۱دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مشهد، دانشکده علوم، گروه شیمی، مشهد، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۱/۰۸ تاریخ تصحیح: ۹۳/۰۱/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۲/۲۸

چکیدہ:

در این پژوهش نانوذرات بیسموت فریت آلاییده شده به میزان های ۰، ۳، ۱۰ و ۱۵ میلی مول از ایتریم و ۱۵ میلی مول لانتانیوم به جای بیسموت به وسیله روش سل-ژل تهیه شدند. در این فرآیند، اتیلن گلیکول و اسید تارتاریک به عنوان عوامل ژل ساز مورد استفاده قرار گرفت. مواد مولتی فروئیک، موادی هستند که به طور همزمان دارای حداقل دو نظم فروئیکی از نظم های فروالکتریسیته، (پاد) فرومغناطیس و فروالاستیسیته می باشند. در بین مواد مولتی که به طور همزمان دارای حداقل دو نظم فروئیکی از نظم های فروالکتریسیته، (پاد) فرومغناطیس و فروالاستیسیته می باشند. در بین مواد مولتی فروئیک، موادی هستند که به طور همزمان دارای حداقل دو نظم فروئیکی از نظم های فروالکتریسیته، (پاد) فرومغناطیس و فروالاستیسیته می باشند. در بین مواد مولتی فروئیک، موادیک، بیسموت فریت به علت دارا بودن خاصیت مولتی فروئیکی در دمای اتاق بسیار مورد توجه قرار گرفته است. پژوهش های بسیاری افزایش مغناطش را با جانشانی ۱۵ میلی مول کاتیون ^{د+}ما در جایگاه بیسموت بیان کرده اند، بنابراین در این مقاله به بررسی ساختاری، میکروساختاری و مغناطیسی نانو ذرات «ای ۱۵ میلی مول کاتیون ^{د+}ما در جایگاه بیسموت بیان کرده اند، بنابراین در این مقاله به بررسی ساختاری، میکروساختاری و مغناطیسی نانو ذرات SIG یا میلی مول کاتیون ^{د+}ما در جایگاه بیسموت بیان کرده اند، بنابراین در این مقاله به بررسی ساختاری، میکروساختاری و مغناطیسی نانو ذرات SIG یکی در دمای اتاق و میکروساختاری میکروساختاری و مغناطیسی نانو ذرات SIG یا SIG یا SIG یا در ۱۵ میناطیسی نمونه ها نیز با به کار گیری آزمون SIG مورد مطالعه قرار آزما با استفاده از آنالیزهای پراش پرتو X و SIG یا SIG یا SIG یا در دا را نشان میدهد. همچنین، نتایج SIG یا SIG یا SIG یا SIG یا تر دا نشان میدهد. همچنین، نتایج SIG یا SIG یا یا در در دا را در در دان داری داران دارای داران دارای داران دارای داران داران داران دارای داران دارای داران داران داران دارا یا داران دارای داران داران داران داران داران داران دارای داران دارای دارای دارای دارای دارا یا دار میکروساختاری و مغناطیسی دانو در SIG داران داران داران داران داران داران دارای دارای داند که با آلاییدگی، موردر دارای داران دارای دارای دارای دارای دار

واژگان کلیدی : نانوذرات، بیسموت فریت، سل-ژل، ساختار بلوری، مغناطش

۱ – مقدمه:

بیسموت فریت یک فروالکتریک با دمای گذار الکتریکی کوری C ^o ۸۳۰ و یک پاد فرومغناطیس نوع G با دمای گذار نیل C^o ۳۷۰ است [۱] که می تواند برای ساخت حافظه های کامپیوتری کاربرد داشته باشد. نوشتن داده های کامپیوتری توسط قطبیدگی الکتریکی سریع تر از نوشتن توسط مغناطش است اما خواندن آنها با مغناطش آسان تر است. جفت شدن خاصیت الکتریکی و مغناطیسی در اثری تحت عنوان مغناطوالکتریک، در بیسموت فریت، سبب شده تا این ماده به عنوان یکی از کاندیداهای حافظه کامپیوتری آنها با مغناطش آسان تر است. جفت شدن خاصیت الکتریکی و مغناطیسی در اثری تحت عنوان مغناطوالکتریک، در بیسموت فریت، سبب شده تا این ماده به عنوان یکی از کاندیداهای حافظه کامپیوتری این آنها با مغناطش آسان تر است. جفت شدن خاصیت الکتریکی و مغناطیسی در اثری تحت عنوان مغناطوالکتریک، در بیسموت فریت، سبب شده تا این ماده به عنوان یکی از کاندیداهای حافظه کامپیوتری، بسیار مورد توجه قرار گیرد [۲] . بیسموت فریت (BiFeO

d_khoshnood@yahoo.com

^{*.} نویسنده مسوول: استادیار فیزیک حالت جامد، دانشگاه سمنان

R3c و R3m و R3C و R3C الوزی رخ (رمبوهدرال) با گروه فضایی R3c است [۳] . که ترکیبی از دو گروه فضایی R3m و R3c می باشد. مطالعات نشان داده است که خاصیت فروالکتریکی در BFO به علت جفت الکترون های ناپیوندی اربیتال ۶ ۶ می باشد. ۶ العات نشان داده است که خاصیت فروالکتریکی در BFO به علت جفت الکترون های ناپیوندی اربیتال ۶ ۶ کاتیون ⁴Bi و خاصیت مغناطیسی در اثر برهمکنش تبادلی اسپین اربیتال نیمه پر b کاتیون های ناپیوندی اربیتال در کاتیون ⁵Bi و خاصیت مغناطیسی در اثر برهمکنش تبادلی اسپین اربیتال نیمه پر b کاتیون های ناپیوندی اربیتال در کاتیون ⁵Bi و خاصیت مغناطیسی در اثر برهمکنش تبادلی اسپین اربیتال نیمه پر b کاتیون های آهن در آرایش نوع G ، بر اثر برهمکنش تبادلی انحراف یافته و سبب ایجاد گشتاور مغناطیسی موضعی ضعیف در ساختار بیسموت فریت می شود [۵] اما این گشتاور ضعیف در یک ساختار مارپیچی اسپین با طول دوره موضعی ضعیف در ساختار بیسموت فریت می شود [۵] اما این گشتاور ضعیف در یک ساختار مارپیچی اسپین با طول دوره موضعی ضعیف در ساختار بیسموت فریت می شود [۵] اما این گشتاور ضعیف در یک ساختار مارپیچی اسپین با طول دوره موضعی ضعیف در ساختار بیسموت فریت می شود [۵] اما این گشتاور ضعیف در یک ساختار مارپیچی اسپین با طول دوره است ۶۲ می می گردد[۶] . مشکل مغناطش، با جانشانی شیمیایی عناصر نادر خاکی در جایگاه Bi قابل کنترل است [۷] . تقریبا نزدیک بودن شعاع کاتیونی Y و مله با جانشانی شیمیایی عناصر نادر خاکی در جایگاه Bi ال کنترل است [۷] . این کاتیونی ا B و همچنین ظرفیت یکسان آن ها به خوبی اجازه می دهد تا این کاتیون مان در بایک آن به عنوان روشی ارزان و کارآمد که قادر است آلایش را این کاتیون مان در نایو ماز ماز در مای مغاطیسی نانو این کاتیون مانو می دوره سالحال می در نابوساختارها ایجاد کند، مورد استفاده قرار گرفته است. در نهایت اثر این آلایش بر خواص مغناطیسی نانو با یکنواختی در نانو ساختارها ایجاد کند، مورد استفاده قرار گرفته است. در نهایت اثر این آلایش بر خواص مغناطیسی نانو ساختارهای بیسموت فریت مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲-روش تجربی:

۲-۱- مواد شیمیایی و وسایل مورد استفاده:

بیسموت نیترات βi(NO₃)، ایتریم نیترات Y(NO₃)، لانتانیوم نیترات La(NO₃)، آهن نیترات Fe(NO₃)، آب دو بار یونیزه، اسیدنیتریک ۹۹٪ و آمونیاک ۶۵٪ از جمله مواد شیمیایی مصرفی و گرمکن و همزن مغناطیسی، کوره و PH متر به عنوان ابزار کاربردی در این سنتز مورد استفاده می باشند. برای تحلیل ساختاری نانو پودرهای تولید شده از دستگاه پراش اشعه ایکس (دانشگاه سمنان) (Bruker D8 Advance) با تابش تک فام Cu-Kα استفاده شد. اندازه و مورفولوژی نانو ذرات به وسیله میکروسکوپ الکترونی (Bruker D8 Advancy, 120 kV) در دانشگاه تهران مورد بررسی قرار گرفت. در پایان خواص مغناطیسی این نانو پودرها به وسیله دستگاه مغناطیس سنجی ارتعاشی (VSM) با مشخصات(Lakeshore 7400) در دانشگاه بیرجند انجام پذیرفت. تمام اندازه گیری ها در دمای اتاق انجام شده است.

۲-۲- روش تهیه نانوساختارهای بیسموت فریت آلاییده با ۱۵ میلی مول لانتانیوم و میزان های مختلفی از ایتریم:

نانو ذرات Bi_{0.85-x}La_{0.15}Y_xFeO₃ به روش سل-ژل از مقادیر استوکیومتری مواد واکنش دهنده براساس واکنش زیر تهیه گردید.

 $\begin{array}{rl} (0,85\text{-}x)\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 & .5\text{H}_2\text{O} \ + \ 0,15\text{La}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O} \ + \ xY(\text{NO}_3)_3.5\text{H}_2\text{O} \ + \ \text{Fe}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O} \ + \ \dots \ \rightarrow \\ & \text{Bi}_{0/85\text{-}x}\text{La}_{0/15}\text{Y}_x\text{FeO}_3 \ + \dots \ \text{CO}_2 \ + \ \dots \ \text{NO}_2 \ + \ \dots \ \text{H}_2\text{O} \end{array}$

برای این منظور محلولی از بیسموت نیترات و ایتریم نیترات و لانتانیوم نیترات به همراه ۲ میلی مول بیسموت نیترات اضافه برای جبران بیسموت تبخیر شده در حین واکنش، در آب دو بار یونیزه حل شدند. پس از اینکه محلول با همزن مغناطیسی برای مدت زمان سه ساعت مخلوط گردید و محلولی کاملا شفاف و بدون رسوب به دست آمد، آهن نیترات به آن اضافه شد. محلول دیگری با حجمی نصف حجم محلول اولیه از ترکیب اسید تارتاریک و اتیلن گلیکول در آب دو بار یونیزه تهیه و به آرامی به محلول اولیه اضافه گردید سپس آمونیاک به صورت قطره ای به آن افزوده شد تا ژل به دست آید. ژل حاصل در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد در حمام روغن برای مدت ۲ روز قرار گرفت. در نهایت تمام نمونه ها در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد.

۳–نتايج و بحث:

۳-۱- نتایج تصویر برداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی:



شکل ۱- تصاویر FE-SEM مربوط به جانشانی ۱۵ میلی مول لانتانیوم و به ترتیب (الف) ۰ ، (ب) ۳، (ج) ۱۰و (د) ۱۵ میلی مول ایتریم

شکل ۱ نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی(FE-SEM) را برای نمونه های تهیه شده با میزان های مختلف ناخالصی نشان می دهد. با توجه به تصاویر FE-SEM، با افزایش ایتریم اندازه ذرات کاهش یافته است. اندازه میانگین ذرات در بازه بین mm ۷۰ – ۴۰ تخمین زده شد. ذرات در نمونه عاری از ایتریم به هم چسبیده اند. افزایش غلظت ایتریم سبب فرات در بازه بین mm ۷۰ – ۲۰ تخمین زده شد. ذرات در نمونه عاری از ایتریم به هم چسبیده اند. افزایش غلظت ایتریم سبب تفکیک و جداسازی ذرات و یکنواختی در اندازه آن ها شده است. به طور کلی افزودن ایتریم باعث ایجاد تخلخل در نمونه ها می گردد. وجود این تخلخل در شکل های ب و د محسوس تر است. به طور کلی افزودن ایتریم باعث ایجاد تخلخل در نمونه ها می گردد. وجود این تخلخل در شکل های ب و د محسوس تر است. تغییرات کوچک پارامترهای محیط در حین واکنش وجود داشته که سبب این امر می باشد ولی با توجه به تصاویر XRD گرفته شده از نمونه ها خواهیم دید این تغییرات تأثیری در تشکیل فاز ساختار مورد نظر نداشته است.



شکل ۲- سمت چپ نتایج **XRD** برای نانوذرات فریت بیسموت خالص و آلاییده با ۱۵ میلی مول لانتانیوم و میزان های ۰ ، ۳، ۱۰ و ۱۵ میلی مول از ایتریم، سمت راست بزرگنمایی زوایای ۳۱ تا ۳۴ درجه **XRD** ۲-۲- نتایج آنالیز یراش یر تو X:

شکل ۲ الگوی پراش پرتو X را برای نمونه های بیسموت فریت خالص و آلاییده با ۱۵ میلی مول لانتانیوم و میزان های مختلف از ایتریم (۰، ۲۰/۰، ۱/۰، ۱/۰) نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود بیسموت فریت خالص دارای ناخالصی Bi2O3 می باشد که با آلاییدگی توسط لانتانیوم و ایتریم در نمونه ها این ناخالصی از بین رفته و سبب بهبود در ساختار فاز کریستالی می شود. در اثر افزایش جانشانی ایتریم به جای بیسموت طیف های پراشی به سمت زوایای بزرگتر جابه جایی می شوند این اثر ناشی از کوچک بودن شعاع یونی ایتریوم (0,106 nm 0,106) نسبت به شعاع یونی بیسموت (0,106 nm) می باشد. همانطور که در شکل بزرگنمایی مشاهده می شود با f_{i}

شده اند. از طرفی بتدریج قله های (۱۱۱) و (۱۱۲) و (۱۱۴) و (۳۱۱) ظهور پیدا کرده است. این تغییر در روند XRD بیانگر تغییر ساختار از لوزی رخ به شبه مکعبی می باشد. نمونه ها تا *x = ۰/۱۵ ب*ه حد دوپه نرسیده اند.

شكل ٣- نتيجه VSM نانوذرات فريت بيسموت آلاييده شده با ١٥ ميلي مول لانتانيوم



شكل۴- نتيجه VSM نانوذرات فريت بيسموت آلاييده شده با ١٥ ميلي مول لانتانيوم و٣ ميلي مول ايتريم

۳-۳- بررسی خواص مغناطیسی

شکل ۳ تا ۶ نتایج حاصل از آزمون VSM نمونه های بیسموت فریت آلاییده شده با ۱۵ میلی مول لانتانیوم و میزان های مختلف از ایتریم را نشان می دهد. منحنی مغناطش بر حسب میدان الکتریکی برای بیسموت فریت خالص، خطی است[۸] مختلف از ایتریم را نشان می دهد. منحنی مغناطش بر حسب میدان الکتریکی برای بیسموت فریت خالص، خطی است[۸] ولی همانطور که در شکل ها دیده می شود، تمامی منحنی نمونه های تولید شده در این پژوهش شکل S مانند دارند. همانطور که گفته شد روند تشکیل و نابودی قله ها در نمودارهای XRD بیانگر تغییر ساختار از لوزی رخ به شبه مکعبی است. چرخش معکوس هشت وجهی های \overline{FeO}_6 نسبت به هم حول محور [۱۱۱] که از گروه فضایی $\overline{R3}c$ ناشی می شود تحت تأثیر

این تغییر ساختار ایجادی توسط جانشانی ایتریم و لانتانیوم قرار گرفته و تغییر زاویه پیوند Fe-O-Fe را به همراه دارد. زاویه Fe-O-Fe به طور مستقیم بر برهمکنش ابر تبادلی و در نتیجه مغناطش ماده اثرگذار است. بنابراین مغناطشی در بیسموت فریت ایجاد می شود که شکل خطی پادفرومغناطیس بیسموت فریت خالص را به شکل S مانند فروئی می برد.



شكل ۵- نتيجه VSM نانوذرات فريت بيسموت آلاييده شده با ۱۵ ميلي مول لانتانيوم و۱۰ ميلي مول ايتريم



شكل۶- نتيجه VSM نانوذرات فريت بيسموت آلاييده شده با ١٥ ميلي مول لانتانيوم و١٥ ميلي مول ايتريم

افزایش ایتریم به عنوان آلاینده دوم باعث کاهش میدان وادارنده و ایجاد خاصیت مغناطیسی نرم در بیسموت فریت شده است. علت این امر را می توان چنین بیان کرد که، آلاییدگی توسط ایتریم اندازه ذرات را کاهش داده و سبب شده که تعداد حوزه های مغناطیسی با گشتاورهای مغناطیسی مختلف کاهش یابد و ذراتِ تقریباً تک حوزه ایی تشکیل شوند. بنابراین یک میدان مغناطیسی ضعیف توانسته گشتاور حوزه ها را با خود همراه و هم جهت کند و ماده را از حالت دارای مغناطش پسماند به حالت اولیه خود بازگرداند. این امر می تواند به نوعی در ذخیره سازی اطلاعات یک مزیت به حساب آید زیرا سبب کاهش زمان و انرژی مصرفی در پاک کردن و ثبت داده ها می گردد. مغناطش پسماند نمودارها که یکی از خواص مغناطیسی ذرات می باشد با افزایش مقدار ایتریم کاهش یافته است. از آنجاکه بیسموت یک عنصر مغناطیسی است ولی عنصر ایتریم غیرمغناطیسی می باشد کاهش مغناطش پسماند با جانشانی ایتریم در جایگاه بیسموت دور از انتظار نیست.

٤-نتيجه گيري:

نانوذرات بیسموت فریت آلاییده با لانتانیوم و ایتریم به روش سل-ژل تولید شدند. مشاهدات نتایج FE-SEM نشان داد که، با افزایش جانشانی ایتریم به عنوان آلایینده دوم اندازه ذرات کاهش یافته است. نتایج الگوهای پراش XRD بیانگر این است که یون های لانتانیوم و ایتریم توانسته در جایگاه بیسموت ساختار بیسموت فریت جانشانی شود و ساختار آن را تغییر دهد. مطالعات مغناطیسی نانوذرات نشان داد که جانشانی لانتانیوم و ایتریم در بیسموت فریت آن را از شکل پادفرومغناطیس به شبه فروئی تغییر می دهد.

۵- مراجع:

- [1] R. Das, K. Mandal, Magnetism and Magnetic Material, 324 (2012) 1913.
- [2] R. Das, T. Sarkar, K. Mandal, Appl. Phys., 45 (2012) 455002.
- [3] A. R. Makhdoom and M. J. Akhtar and M. A. Rafiq, Ceramics International, No. 38 (2012) 3829.
- [4] W. Wei and H. Xuan and L. Wang and Y. Zhang and K. Shen, Physica B, 407 (2012) 2243.
- [5] C. Ederer, N. A. Spaldin, *Physical Review B*, **71** (2005) 060401.
- [6] A. R. Makhdoom, M. J. Akhtar, M. A. Rafiq, Ceramics International, 38 (2012) 3829.
- [7] A. Tamilselvan, S. Balakumar, M. Sakar, C.Nayek, Dalton Trans., 43 (2014) 5731.
- [8] L. Bing-Cheng, C. Chang-Le, Phys. Lett. A, 374 (2010) 4265.