

بررسی خواص ساختاری، میکروساختاری و مغناطیسی نانوذرات $\text{Bi}_{0.70}\text{Ba}_{0.15}\text{Er}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

فارسی، فائزه؛ ثانوی خشنود، داود

دانشکده فیزیک دانشگاه سمنان، سمنان

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات $\text{Bi}_{0.70}\text{Ba}_{0.15}\text{Er}_{0.15}\text{FeO}_3$ آلانیده شده با عنصر کبالت با مقادیر $(x = 0, 0.03, 0.06)$ بوسیله روش سل-ژل تهیه شدند و تأثیر کبالت بر خواص ساختاری، میکروساختاری و مغناطیسی این ترکیبات مورد مطالعه قرار گرفته است. خواص ساختاری، میکروساختاری و مغناطیسی بوسیله آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و مغناطش سنجی ارتعاشی (VSM) در دمای اتاق بررسی شد. برازش الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از روش ریتولد نشان داد که همه ترکیبات تک فاز هستند و دارای ساختار راست گوشه با گروه فضایی $Pn_{21}a$ می‌باشند. تصاویر (FE-SEM) نمونه‌ها کاهش اندازه دانه‌ها را با افزایش غلظت کبالت نشان می‌دهد. حلقه‌های پسماند مغناطیسی نشان داد که با افزایش کبالت مغناطش باقی مانده و مغناطش اشباع ارتقاء می‌یابد.

Investigation of structural, microstructural and magnetic properties $\text{Bi}_{0.70}\text{Ba}_{0.15}\text{Er}_{0.15}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ nanoparticles

Farsi, Faeze; Sanavi Khoshnoud, Davoud

Department of Physics, Semnan University, Semnan

Abstract

In this research, Co doped $\text{Bi}_{0.70}\text{Ba}_{0.15}\text{Er}_{0.15}\text{FeO}$ ($x = 0, 0.03, 0.06$) nanoparticles were prepared using sol-gel technique and influence of Co doping on structural, microstructural and magnetic properties of these samples was studied. The structural, microstructural and magnetic properties have been investigated, using X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and vibrating sample magnetometer (VSM) analysis at room temperature. The refinement of X-ray diffraction patterns using Reitveld method shows all of compounds are single phase and have orthorhombic structure with $Pn_{21}a$ space group. The FE-SEM photographs exhibit that the size of nanoparticles decrease with Co concentration. The magnetic hysteresis loops illustrate the remnant and saturation magnetization enhance with increasing Co content.

PACS No. 75

G با دمای گذار ($T_N=643$ K) را نشان می‌دهد. از لحاظ ساختاری، بلور BFO دارای ساختار پروسکایت (ABO_3) اعوجاج یافته‌ی لوزی رخ با گروه فضایی $R3c$ است. خاصیت الکتریکی مربوط به یون Bi^{3+} و خاصیت مغناطیسی مربوط به یون Fe^{3+} می‌باشد، در واقع خاصیت مغناطیسی ناشی از یون‌های واسطه نیمه پر d است و از آنجا که اسپین در سراسر پوسته میدانی صفر است، تنها زیر شبکه Fe^{3+} مسئول رفتار مغناطیسی می-

مقدمه

مولتی فروئیک‌ها بدلیل داشتن حداقل دو نظم از نظم‌های فروئیکی (فرومغناطیس، فروالکتریک، فروالاستیک) به طور همزمان و استفاده از ترکیب این نظم‌ها در سال‌های اخیر به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۲۰، ۱]. فریت بیسموت یکی از مهم‌ترین مواد مولتی فروئیک است که در دمای اتاق هر دو خاصیت فروالکتریک با دمای گذار ($T_C=1103$ K) و پادفرومغناطیس نوع

عنوان عامل ژل ساز اضافه گردید. ژل حاصل را در دماهای ۱۲۰ و ۲۰۰ °C خشک کردیم و سپس عمل کلسینه سازی را برای خارج کردن آب و گازهای NO₂، CO₂ از ژل در دماهای ۵۰۰ و ۶۵۰ °C در کوره انجام می دهیم. تجزیه و تحلیل خواص ساختاری، میکروساختاری و مغناطیسی نانوپودرهای بدست آمده با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) (با مشخصات Advance Bruker D8) و تابش تک فام CuKα با طول موج ۱/۵۴۰۶ Å، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) در مرکز پژوهش رازی و مغناطش سنج ارتعاش (VSM) (با مشخصات 400 Lakeshore) در دانشگاه بیرجند انجام گرفت.

تجزیه و تحلیل داده ها

خواص ساختاری

شکل ۱ الگوهای پراش اشعه X، نمونه های سنتز شده را نمایش می دهد. با استفاده از نرم افزار Xpert، به تشخیص فازهای ناخالصی احتمالی در نمونه ها پرداخته شد و مشاهده گردید، هیچ رده ای از فازهای ناخالصی در ترکیبات وجود ندارد که تأیید می کند اتم های کبالت به خوبی در داخل شبکه میزبان قرار گرفته اند. با استفاده از داده های خروجی نرم افزار Fullprof و بعد از برازش مناسب، پارامترهای شبکه و حجم یاخته واحد ترکیبات بدست آمد. با توجه به اینکه شعاع یونی کبالت (۰/۶۱ Å) کوچکتر از شعاع یونی آهن (۰/۶۴ Å) می باشد طبق قانون براگ کاهش پارامترهای شبکه و حجم یاخته واحد قابل مشاهده است که به اختصار در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به قله های ظاهر شده در طیف پراش پرتو ایکس نمونه ها، برازش با گروه های فضایی مختلف برای ساختار راست گوسی انجام گرفت. در نهایت بهترین برازش با گروه فضایی Pn₂₁a صورت گرفت.

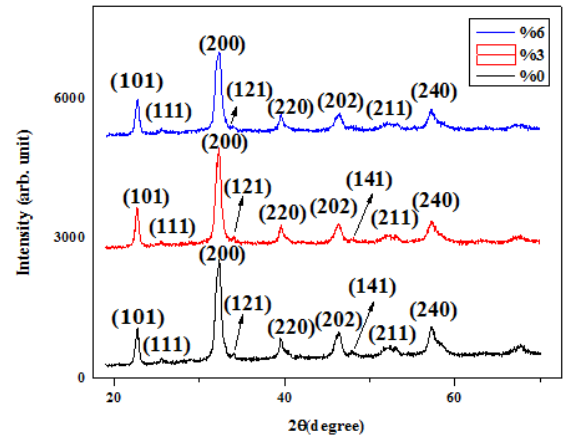
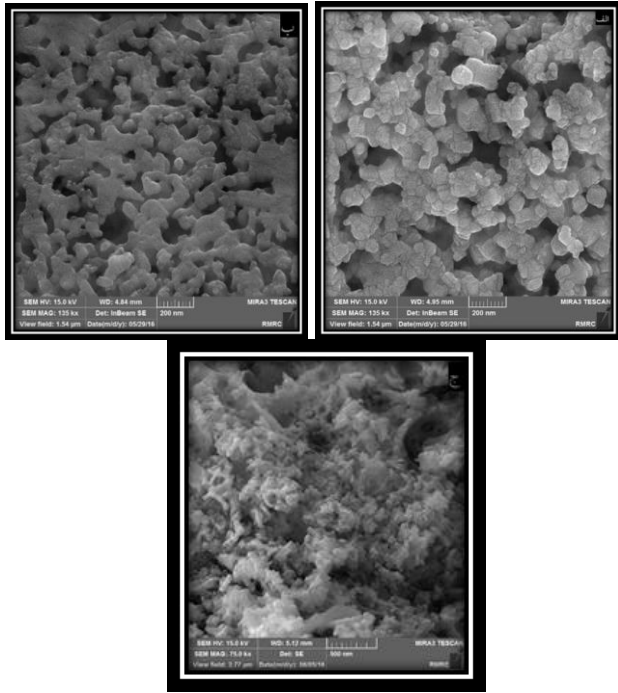
جدول ۱: پارامترهای شبکه و حجم یاخته واحد نمونه BBFC_xO

نمونه	گروه فضایی	a (Å)	b (Å)	c (Å)	v (Å ³)
BBEFO	Pn ₂₁ a	۵/۶۰۲۶	۷/۸۶۳۷	۵/۴۴۸۹	۲۴۰/۰۶۳
BBEFC _{0.03} O	Pn ₂₁ a	۵/۵۹۸۰	۷/۸۶۵۶	۵/۴۴۹۱	۲۳۹/۹۳۸
BBEFC _{0.06} O	Pn ₂₁ a	۵/۵۹۷۸	۷/۸۶۳۱	۵/۴۳۰۴	۲۳۹/۰۳۰

باشد [۴،۳]. در ساختار بلوری این ماده، هر کاتیون Fe³⁺ با اسپین رو به بالا با ۶ اتم دیگر با اسپین رو به پایین محاصره شده است. کاملاً هم راستا نبودن این اسپین ها باعث ایجاد یک دوره چرخش در میان آنها با طول موج ۶۲ نانومتر می شود، این دوره چرخش که به نسبت هم طولانی می باشد، مسئول مغناطش برآیند صفر در فریت های بیسموت به صورت بالک است [۷-۵]. اکثر مطالعات برای سنتز تک فاز BiFeO₃ بدون تشکیل فازهای ناخالص با شکست روبرو شده است و همچنین مشکل دیگری که در ارتباط با این ماده قابل ذکر است، مشکل نشت جریان است که عدم اشباع فروالکتریکی را در این ماده به دنبال دارد. یکی از راه های بهبود خواص فروئیکی استفاده از افزودنی ها است. اخیراً خواص مولتی فروئیکی فریت بیسموت به شدت توسط آرایش با فلزات خاکی نادر و واسطه در جایگاه بیسموت یا آهن و یا هر دو افزایش یافته است [۹،۸]. به عنوان مثال، استفاده از عناصر خاکی نادر نظیر اربیم در جایگاه بیسموت، می تواند با برهم زدن تناوب مارپیچی اسپین ها باعث بهبود شرایط گشتاور مغناطیسی شده، ضمن اینکه خواص فرو الکتریک را نیز با تشکیل فازهای پایدار و جلوگیری از بروز تشکیل فازهای ثانویه از لحاظ کیفی بهتر کند و یا استفاده از عناصر جانشین شده مناسب به جای یون های آهن می تواند زاویه پیوند Fe-O-Fe را افزایش داده و در نتیجه خواص مغناطیسی را بهبود دهد [۱۰]. در این پروژه به مقایسه و بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات Bi_{0.70}Ba_{0.15}Er_{0.15}Fe_{1-x}Co_xO₃ پرداختیم.

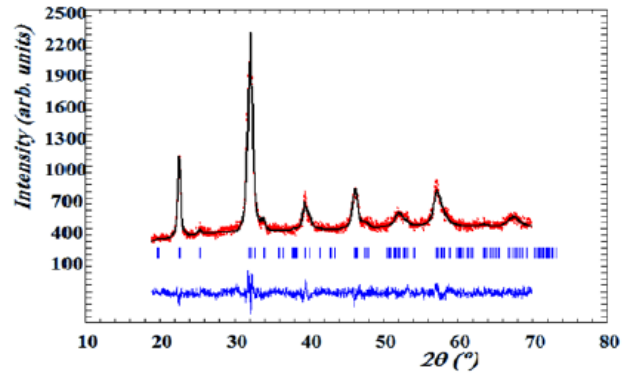
روش آزمایش

نانوپودرهای Bi_{0.70}Ba_{0.15}Er_{0.15}Fe_{1-x}Co_xO₃ به روش سل-ژل تهیه و سنتز شده اند. مواد اولیه شامل اکسید اربیم Er₂O₃، نیترات بیسموت Bi(NO₃)₃.5H₂O، نیترات باریم Ba(NO₃)₂.5H₂O، نیترات آهن Fe(NO₃)₃.9H₂O، نیترات کبالت Co(NO₃)₃.H₂O بر اساس استوکیومتری مناسب با ۴ درصد بیسموت اضافی بدلیل تبخیر بالای آن در حین مراحل سنتز، در مقدار معینی آب یونیزه شده همراه با اسید نیتریک با استفاده از همزن مغناطیسی حل می کنیم. یک ساعت بعد از اضافه کردن آخرین ماده، اسید تارتاریک به عنوان کمپلکس ساز به محلول اضافه شد و در انتها به منظور تنظیم PH محلول در مقدار ۳، مقدار مناسبی آمونیاک ۶۵٪ به

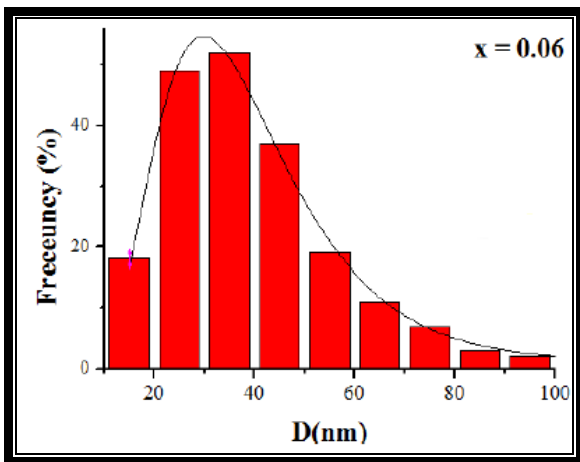


شکل ۱: الگوهای XRD نمونه‌های BBEFC_xO با مقادیر (۰، ۰/۰۳، ۰/۰۶)

شکل ۳: تصاویر FE-SEM نمونه‌های BBEFC_xO به‌ازای مقادیر مقادیر (الف) ۰/۰۶ (ب) ۰/۰۳ (ج) ۰/۰۰



شکل ۲: نمودار برازش پراش پرتو X نمونه BBEFC_{0.06}O₃ با استفاده از نرم‌افزار Fullprof



شکل ۴: نمودار توزیع اندازه ذرات با استفاده از تابع log normal

تحلیل تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۳ تصاویر حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) را برای نمونه‌های تهیه شده با مقادیر مختلف ناخالصی کبالت نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۴، توزیع اندازه ذرات آلاییده شده با استفاده از تابع توزیع لوگ نرمال $f(D) = (1/\sqrt{2\pi\sigma D}) \exp[-\ln^2(D/D_0)/2\sigma^2]$ تخمین زده شد که D و σ به ترتیب قطر میانگین و پراکندگی متوسط می‌باشد. ذرات نمونه آلاییده شده با مقدار ۰/۰۶ در حدود ۳۹/۵ نانومتر بدست آمد. کاهش اندازه ذرات ممکن است بدلیل کوچکتر بودن شعاع یونی کبالت نسبت به آهن و استفاده از روش سل ژل برای تولید نانو ذرات در دمای کلسیناسیون ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد باشد.

تحلیل خواص مغناطیسی

شکل ۵ منحنی پسماند نانوپودرهای BBEFC_xO را نشان می‌دهد. BFO یک ماده پادفرمغناطیس بدون منحنی پسماند است و خواص فرومغناطیسی ضعیفی از خود نشان می‌دهد [۶]. با توجه به اینکه منحنی‌های پسماند نمونه‌های تولید شده با استفاده از کبالت به اشباع رسیده‌اند، پس خواص فرومغناطیسی به‌طور قابل ملاحظه-

جدول ۲: مقادیر مغناطش اشباع، مغناطش باقی مانده و میدان وادارندگی

غلظت	$M_s(\text{Sat. Mag.})$	$M_r(\text{Rem. Mag.})$	H_c	M_s/M_r
۰	۲/۵۵۸۹	۰/۵۵۷۵	۱۲۶۷/۵	۴/۵۸۹۹
۰/۰۳	۳/۵۰۶۵	۱/۰۵۰۰	۱۰۹۸/۳	۳/۳۳۹۵
۰/۰۶	۳/۶۸۹۹	۱/۰۵۴۱	۷۵۸/۴۵	۳/۵۰۰۵

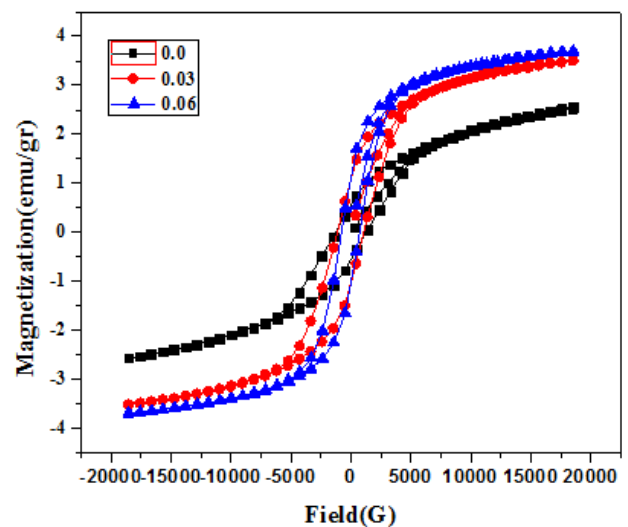
نتیجه گیری

در پژوهش حاضر از روش سل-ژل برای سنتز نانوپودرهای BBEFC_xO استفاده شد. الگوهای اشعه X کاهش حجم یاخته واحد را نشان داد. انقباض حجم یاخته واحد بدلیل کوچکتر بودن شعاع یونی کبالت نسبت به یون آهن است. ساختار نمونه‌ها راست گوشی و گروه فضایی $\text{Pn}21a$ می‌باشد. به دلیل پیچیدگی‌های سنتز نمونه‌هایی با جانشانی دوگانه، سنتز این نمونه‌ها با خلوص بالا یکی از موفقیت‌های این پروژه است. تصاویر نیز نانو بودن محصولات سنتز شده را تایید می‌کند. افزایش مغناطش اشباع و باقی مانده نمونه‌های آلاییده شده بهبود خواص مغناطیسی را با افزایش یون کبالت به طور قابل ملاحظه نشان می‌دهد.

مرجع‌ها

- [۱] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott. "Multiferroic and magnetoelectric materials", Nature, **442** (2006) 759
- [۲] D. I. Khomskii, J. Magn. Magn. Mater. "Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity", **306** (2006) 1.
- [۳] O. E. González Vázquez, & J. Íñiguez González, First-principles investigation of BiFeO_3 and related multiferroic materials. (2012).
- [۴] GA. SMOLENSK. and V. M. Yudin. "Weak ferromagnetism of some $\text{BiFeO}_3\text{-Pb}(\text{Fe}0.5\text{Nb}0.5)\text{O}_3$ perovskites." SOVIET PHYSICS SOLID STATE, USSR 6, no. **12** (1965): 2936.
- [۵] B. Ruetter, et al. "Magnetic-field-induced phase transition in BiFeO_3 observed by high-field electron spin resonance: Cycloidal to homogeneous spin order." Physical Review B **69.6** (2004): 064114.
- [۶] S. K. Pradhan, & B. K. Roul. "Improvement of multiferroic and leakage property in monophasic BiFeO_3 ." Physica B: Condensed Matter, (2011). **406(17)**, 3313-3317.
- [۷] T. Zhao, et al. "Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO_3 films at room temperature." Nature materials **5.10** (2006): 823-829.
- [۸] Seung U Lee and Sang Su Kim, "Effect of co-substitution on the electrical properties of BiFeO_3 thin films prepared by chemical Solution deposition", journal of Applied Surface Science. **254** (2007) 1493.
- [۹] Indrani Coondoo and Neeraj Pan war, "Structural, morphological and piezoresponse studies of Pr and Sc co-substituted BiFeO_3 ceramics", Journal of Applied Physics. **45** (2012) 055302.
- [۱۰] H. Dai, et al. "Structural and electric properties of polycrystalline $\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{FeO}_3$ ceramics." Ceramics International **39.5** (2013): 5373-5378.
- [۱۱] Gitanjali Dhir and Poonam Uniya, "Effect of particle size on multiferroism of barium-doped bismuth ferrite nanoparticles", journal Materials Science in Semiconductor Processing. **27** (2014) 611-618.

ای تغییر کرده است. این تغییر در رفتار مغناطیسی را می‌توان با توجه به جدول ۲ مشاهده نمود که نشان‌دهنده افزایش مغناطش اشباع و باقی مانده نسبت به نمونه بدون کبالت است. افزایش خاصیت مغناطیسی ترکیبات می‌تواند در نتیجه برهم‌کنش‌های ابر تبادلی بین یون‌های کبالت و آهن باشد. از آنجائیکه برهم‌کنش‌های ابر تبادلی فرومغناطیس در مقایسه با برهم‌کنش‌های تبادلی پادفرو مغناطیس بزرگتر است، در نتیجه جانشانی یون کبالت در جایگاه Fe موجب تفاوت در گشتاور مغناطیسی بین یون‌های Fe و Co می‌شود و ساختار اسپین چرخان را قطع می‌کند در نتیجه این امر باعث بهبود مغناطش می‌شود. همچنین کاهش اندازه نانو ذرات نیز خواص مغناطیسی را بهبود می‌دهد [۱۱]. با توجه به داده‌های جدول ۲ مشاهده می‌شود، میدان وادارندگی کاهش یافته است. پس افزایش کبالت باعث تغییر میدان بلوری شده و می‌تواند منجر به کاهش ناهمسانگردی شود. کاهش میزان میدان وادارندگی (H_c) با بالارفتن مقدار کبالت باعث کاربردی‌تر شدن نمونه می‌شود، زیرا تولید تجهیزاتی را میسر می‌کند که با حضور میدان‌های ضعیف‌تری می‌تواند تغییر در جهت مغناطیسی را بروز دهد.



شکل ۵: حلقه‌های پسماند مغناطیسی مربوط به نمونه‌های BBEFC_xO

($x=0, 0.03, 0.06$)