

## سنتز باریم جانشانی شده در نانوذرات فریت بیسموت به روش هم‌رسوبی در حضور فعال کننده‌های سطحی و بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی

رضا مردانی<sup>۱</sup>، محمد رضا کازرانی وحدانی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشکده هیدروفیزیک شیراز

### چکیده

در این مقاله نانوذرات فریت بیسموت جانشانی شده با باریم ( $Bi_{1-x}Ba_xFeO_3$ ,  $x=0.1, 0.15, 0.2$ ) در حضور فعال کننده‌های سطحی مختلف و با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز شدند. خواص ساختاری، مغناطیسی و اندازه نانوذرات سنتزی مورد بررسی و آنالیز قرار گرفت. نتایج پراش اشعه ایکس یک تغییر فاز از ساختار رومبوهدرال به تتراگونال را با افزایش مقدار باریم نشان داده و نتایج میکروسکوپ الکترونی عبوری اندازه ذرات برای نمونه سنتزی  $Bi_{0.85}Ba_{0.15}FeO_3$  را حدود ۱۰ نانومتر نشان می‌دهد. آنالیز نمونه‌ها با مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش نشان می‌دهد زمانی که مقدار باریم از لحاظ استوکیومتری برابر با  $x=0.15$  باشد بهترین عملکرد مغناطیسی در نانوذرات مشاهده می‌شود. همچنین تأثیر فعال کننده‌های سطحی گوناگون در سنتز نانوذرات  $Bi_{0.85}Ba_{0.15}FeO_3$  حاکی از بهتر بودن خواص مغناطیسی ناشی از CTAB می‌باشد.

واژگان کلیدی: فریت بیسموت، جانشانی باریم، نانوذرات، روش هم‌رسوبی، خواص مغناطیسی

## The synthesis of Ba<sup>2+</sup> doped multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles using co-precipitation method in the presence of surfactants and the investigation of structural and magnetic features

Reza Mardani<sup>1</sup>, Mohammad Reza Kazerani vahdani<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Malekashtar University of Technology, Hydrophysic Research center, Shiraz

### Abstract

In this article, doped bismuth ferrite nanoparticles with barium ( $Bi_{1-x}Ba_xFeO_3$ ,  $x=0.1, 0.15, 0.2$ ) were synthesized by co-precipitation method in the presence of various surface activators. Structural properties, magnetic properties and the size of synthesized nanoparticles were investigated by different techniques. The data obtained from XRD analysis are shown a phase shift from rhombohedral structure to tetragonal by enhancement of Barium amount in Bismuth ferrite structure. The results of TEM exhibit the size of particles in 10 nm for synthesized  $Bi_{0.85}Ba_{0.15}FeO_3$ . VSM analysis shows that the best magnetic function is observed when stoichiometric amount of Barium is  $x=0.15$ . The effect of diverse surface activators in the synthesis of  $Bi_{0.85}Ba_{0.15}FeO_3$  nanoparticles was studied and CTAB presented the best effect on the magnetic properties of these nanoparticles.

**Keywords:** Bismuth ferrite, Doped barium, Nanoparticles, Co-precipitation method, Magnetic properties.

### ۱- مقدمه:

( $T_c=1103K$ ) و دمای نیل بالا ( $T_N=643K$ )، که کاربردهای دمای بالای این ماده را امکان پذیر می‌سازد، توجه زیادی را به خود معطوف ساخته‌اند [۶]. یکی از دلایل اصلی در ناکارآمدی این ماده به منظور کاربردهای عملی این است که فریت بیسموت در زیر دمای نیل دارای ساختار اسپین چرخان با طول موج ۶۲ نانومتر می‌باشد که این امر سبب صفر شدن مغناطش کل در ساختار این ترکیب می‌شود [۷]. بنابراین تلاش‌های زیادی به منظور افزایش خاصیت مغناطیسی در ترکیب  $BiFeO_3$  با از بین بردن ساختار اسپین چرخان انجام گرفته است که از

در دهه‌های اخیر ترکیبات مولتی فروئیک به دلیل داشتن هم‌زمان خواص فروالکتریک، فرومغناطیس و فروالاستیک و کاربردهای چندگانه توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱-۳]. این ترکیبات با ساختارهای پروسکایت ( $ABO_3$ ) همچون  $RECrO_3$ ،  $REMnO_3$  (عناصر خاکی کمیاب RE) و  $BiFeO_3$  یکی از بزرگ‌ترین گروه‌ها را در طبقه ترکیبات مولتی فروئیک را تشکیل می‌دهند [۴،۵]. در بین مواد مولتی-فروئیک فریت بیسموت ( $BiFeO_3$ ) به دلیل دمای کوری

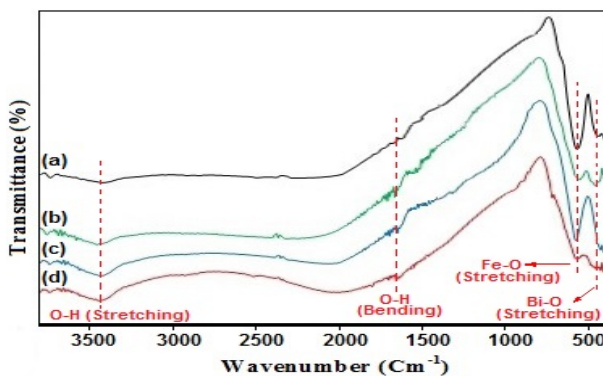
درجه سانتی گراد خشک و در نهایت نانوذرات خشک شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت کلسینه شدند تا فازهای  $\text{BiFeO}_3$ ،  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ ،  $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$  و  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$  تهیه شوند. لازم به ذکر است نمونه‌ها در دماهای ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ کلسینه شدند. با توجه به بررسی وجود ناخالصی‌ها در نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز، بهترین نتایج در دمای ۶۰۰ درجه مشاهده شد.

### ۳- تجزیه و تحلیل داده‌ها و نتایج

#### ۳-۱- آنالیز نانوذرات با طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل

##### فوریه

شکل ۱ طیف مادون‌قرمز تبدیل‌فوریه نانوذرات سنتزی خالص  $\text{BiFeO}_3$ ،  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ ،  $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$  و  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$  کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد را در دامنه  $400-3800 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. پیک پهن در ناحیه  $3420 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی مولکول آب اختصاص دارد. همچنین پیک جذبی در ناحیه  $1630 \text{ cm}^{-1}$  حضور ارتعاشات خمشی مولکول آب را نشان می‌دهد [۱۰]. پیک‌های جذبی موجود در ۴۲۰ و  $560 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاشات خمشی و ارتعاشات کششی پیوندهای O-Fe-O و Fe-O اختصاص داده می‌شود که از مشخصات گروه‌های  $\text{FeO}_6$  در سیستم‌های پروسکایتی می‌باشد [۱۱]. همچنین پیک‌های جذبی ارتعاشی دیگر در ناحیه  $400-600 \text{ cm}^{-1}$  به Bi-O و Ba-O مربوط می‌شوند [۱۲].



شکل ۱: طیف مادون‌قرمز تبدیل‌فوریه نانوذرات سنتزی

#### ۳-۲- تحلیل ساختاری با استفاده از پراش اشعه ایکس

##### (XRD)

آن جمله می‌توان به جانشینی موقعیت‌های A یا B در  $\text{BiFeO}_3$  اشاره کرد [۸،۹].

بنابراین در این مقاله به منظور افزایش خواص مغناطیسی در  $\text{BiFeO}_3$ ، نانوذرات  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  با مقادیر مختلف جانشانی باریم به جای بیسموت ( $x=0/1, 0/15, 0/2$ ) با بکارگیری روش هم‌رسوبی و در حضور فعال‌کننده‌های سطحی گوناگون سنتز شدند. در ادامه خصوصیات ساختاری و خواص مغناطیسی نانوذرات  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  مورد بررسی قرار گرفتند و تأثیر فعال‌کننده‌های سطحی گوناگون در افزایش خواص مغناطیسی این نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت.

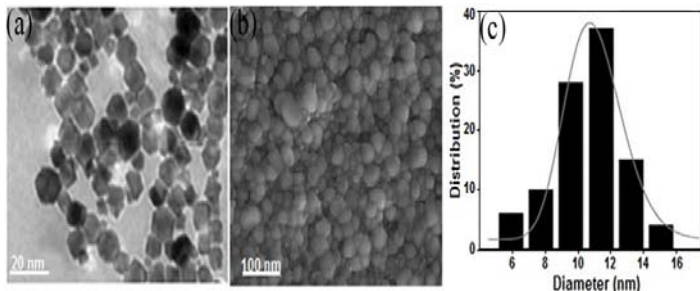
#### ۲- روش آزمایش

به منظور تأیید ساختار نانوذرات آنالیز طیف‌سنجی تبدیل‌فوریه (FT-IR) با بکارگیری دستگاه Shimadzu FT-IR 8300 انجام گرفت. دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) با مشخصات Bruker AXS d8-advance با تابش تک فام  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1/5418$ ) در دمای محیط مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی ریخت‌شناسی و اندازه نانوذرات میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با مشخصات Philips XL-30ESEM و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با مشخصات Philips EM208 استفاده شدند. توزیع اندازه ذرات (DLS) با بکارگیری دستگاه HORIBA-LB550 مورد بررسی قرار گرفت. همچنین خواص مغناطیسی نانوذرات با بکارگیری دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی در دمای محیط انجام گرفت.

#### ۲-۱- سنتز نانوذرات $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$

در این مقاله نانوذرات  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  در حضور فعال‌کننده‌های سطحی گوناگون و با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز شدند. به این منظور ابتدا، مواد اولیه با خلوص بالا شامل  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  براساس نسبت‌های استوکیومتری مناسب ( $x=0/0, 0/1, 0/15, 0/2$ ) در اسید نیتریک (۲ نرمال) حل شدند. پس از چرخش مکانیکی محلول، فعال‌کننده سطحی (تریتون x-100 Triton X-100) یا پلی‌وینیل‌الکل (PVA) یا سدیم دودسیل سولفات (SDS) یا ستیل تری‌متیل‌آمونیم برمید (CTAB) به آن اضافه شد. پس از آن نانوذرات  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  تهیه شده با استفاده از سانتریفیوژ جدا شده و در یک آون در دمای ۵۰

شکل ۳-الف تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات  $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$  را نشان می‌دهد که مطابقت خوبی با تصاویر SEM و DLS دارد. براساس شکل ۳-الف نانوذرات دارای مورفولوژی تقریباً کروی با قطر حدود ۱۴ نانومتر می‌باشند. مورفولوژی نانوذرات سنتزی در شکل ۳-ب با استفاده از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داده شده است که وجود ساختارهای تقریباً کروی و یکدست در نانوذرات را تأیید می‌کند که این یکنواختی در ساختار نانوذرات می‌تواند خود به عنوان دلیلی بر خلوص مناسب نانوذرات باشد. همچنین توزیع اندازه ذرات در نمونه  $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$  نیز مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که از شکل ج-۳ مشخص می‌باشد توزیع اندازه ذرات در ۱۲ نانومتر متمرکز شده است و نتایج حاصل از DLS در توافق خوبی با اندازه نانوذرات در تصویر TEM می‌باشد.



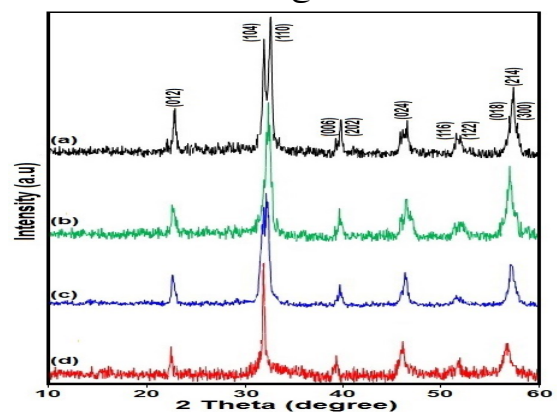
شکل ۳: تصاویر (الف) میکروسکوپ الکترونی عبوری، (ب) میکروسکوپ الکترونی روبشی (ج) توزیع اندازه ذرات نمونه سنتزی  $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$

### ۴-۳- نتایج آنالیز با مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM)

به منظور افزایش خواص مغناطیسی در فریت بیسموت، جانشانی باریم با بیسموت در مقادیر استوکیومتری ( $X=0, 0.1, 0.15, 0.2$ ) انجام گرفت و خواص مغناطیسی نمونه‌های سنتزی با مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با جانشانی باریم به جای بیسموت خواص مغناطیسی در تمام نمونه‌ها نسبت به فریت بیسموت خالص افزایش می‌یابد و زمانی که مقدار باریم جانشانی شده از لحاظ استوکیومتری برابر با  $X=0.15$  باشد بیشینه مقدار خاصیت مغناطیسی مشاهده می‌شود که این پدیده به دلیل جانشانی باریم و از بین رفتن اثر اسپین چرخان می‌باشد. با جانشانی بیشتر باریم به جای بیسموت ( $X=0.2$ )، خاصیت مغناطیسی نانوذرات کاهش می‌یابد که ناشی از تبدیل نانوذرات به آنتی

شکل ۲ پراش اشعه ایکس نانوذرات سنتزی  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.2, 0.15, 0.1, 0.0$ ) کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد را زمانی که از فعال‌کننده سطحی CTAB استفاده می‌شود را نشان می‌دهد. الگوهای پراش اشعه ایکس نشان می‌دهند که نانوذرات سنتزی کاملاً تک فاز و عاری از هرگونه فاز ناخالصی می‌باشند. تمام پیک‌ها با اندیس‌های میلر برچسب خورده و با داده‌های XRD با JCPD card No.01-072-7678 قیاس شدند [۱۳]. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت باریم جانشانی شده در ساختار فریت بیسموت پیک غالب در  $2\theta=32^\circ$  با صفحات (۱۰۴) و (۱۱۰) به سمت زوایای پایین‌تر جابجا شده‌اند که تأیید کننده این است که پارامترهای شبکه براساس قانون براگ افزایش یافته‌اند. انبساط شبکه در نمونه‌های سنتزی  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.2, 0.15, 0.1$ ) را می‌توان به بزرگ‌تر بودن شعاع یونی باریم ( $1.49 \text{ \AA}$ ) در مقایسه با شعاع یونی بیسموت ( $1.17 \text{ \AA}$ ) نسبت داد [۱۴ و ۱۵]. همچنین تمامی پیک‌های دو شاخه مانند (۱۰۴) و (۱۱۰)، (۰۰۶) و (۲۰۲)، (۱۱۶) و (۱۲۲) و پیک‌های سه شاخه (۰۱۸)، (۲۱۴) و (۳۰۰) در یک پیک ادغام می‌شوند که نشان می‌دهد که با جانشانی باریم به جای بیسموت در فریت بیسموت یک تغییر فاز از ساختار رومبهدرال به تتراگونال در حال انجام می‌باشد.

نتایج XRD حاکی از این است که اندازه ذرات  $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$  محاسبه شده با معادله شرر تطابق بسیار خوبی با آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و توزیع اندازه ذرات (DLS) نشان می‌دهد.



شکل ۲: پراش اشعه ایکس نانوذرات (الف)  $\text{BiFeO}_3$ ، (ب)  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ ، (ج)  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ ، (د)  $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$

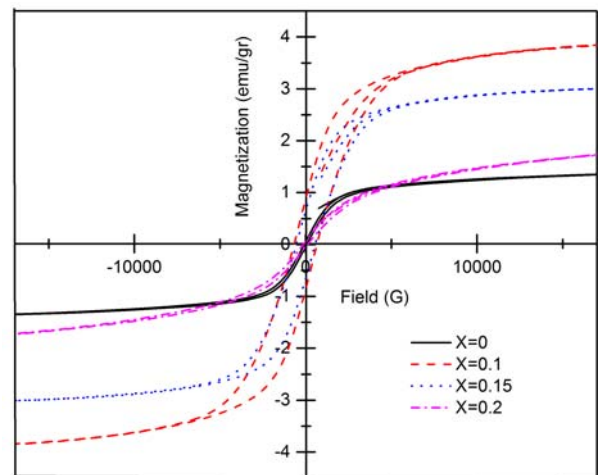
### ۳-۳- نتایج آنالیزهای TEM، SEM و DLS

ساختاری و خواص مغناطیسی نانوذرات سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز نانوذرات با طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه وجود پیوندهای اصلی ساختار پروسکایتی نانوذرات سنتزی را تأیید می‌کند. نتایج پراش اشعه ایکس یک تغییر فاز از رومبوهدرال به تتراگونال با جانشانی باریم به جای بیسموت را نشان می‌دهد. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مورفولوژی تقریباً کروی با قطر حدود ۱۴ نانومتر را برای نانوذرات نشان می‌دهد که با تصاویر SEM و DLS نیز مطابقت خوبی دارد. زمانی که مقدار باریم جانشانی شده بجای بیسموت از لحاظ استوکیومتری برابر با  $X=0/15$  باشد بهترین عملکرد مغناطیسی در میان نمونه‌های سنتزی مشاهده می‌شود. همچنین تأثیر فعال کننده‌های سطحی گوناگون در سنتز نانوذرات  $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$  مورد بررسی قرار گرفت که موجب افزایش خصلت مغناطیسی در نمونه‌های سنتزی شد. همچنین بهترین عملکرد مغناطیسی زمانی بدست می‌آید که در سنتز نانوذرات از فعال کننده سطحی ستیل تری‌متیل آمونیوم برمید استفاده شود. نتایج حاصل از مغناطیس‌سنج ارتعاشی مؤید این موضوع می‌باشد.

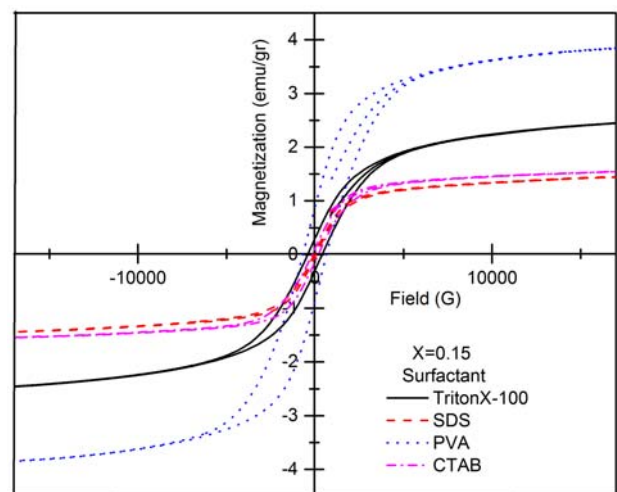
#### ۵- مرجع ها

- [1] H. Schmid, J. Phys.: Condens. Matter., 20 (2008) 434201.
- [2] M. Fiebig, J. Phys. D: Appl. Phys., 38 (2005) R123.
- [3] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, Nature., 442 (2006) 759.
- [4] X. Zhang, Y. Sui, X. Wang, Y. Wang, Z. Wang, J. Alloys Compd., 507 (2010) 157.
- [5] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, Appl. Phys. Lett., 91 (2007) 022907.
- [6] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, Science., 299 (2003) 1719.
- [7] B. Ruetter, S. Zvyagin, A. P. Pyatakov, A. Bush, J. F. Li, V. I. Belotelov, A. K. Zvezdin, D. Viehland, Phys. Rev. B., 69 (2004) 064114.
- [8] D. Barrionuevo, S. P. Singh, M. S. Tomar, Integr. Ferroelectr., 124 (2011) 41.
- [9] R. Mazumder, P. S. Devi, D. Bhattacharya, P. Choudhury, A. Sen, M. Raja, Appl. Phys. Lett., 91 (2007) 062501.
- [10] M. Esmailpour, A. R. Sardarian, J. Javid, Catal. Sci. Technol., 6 (2016) 4005.
- [11] H. Ke, W. Wang, Y. Wang, J. Xu, D. Jia, Z. Lu, Y. Zhou, J. Alloys Compd., 509 (2011) 2192.
- [12] S. Chauhan, et al. Ceramics International 396 (2013) 639.
- [13] M. Yasin Shami, M.S. Awan, M. Anis-ur-Rehman, J. Alloys Compd., 509 (2011) 10139.
- [14] R.K. Mishra, D.K. Pradhan, R.N.P. Choudhary, A. Banerjee, J. Magn. Mater., 320 (2008) 2602.
- [15] R. D. Shannon, Acta Cryst. A., 32 (1976) 751.
- [16] O. García-Zaldívar, S. Díaz-Castañón, F. J. Espinoza-Beltran, M. A. Hernández-Landaverde, G. López, J. Faloh-Gandarilla, F. Calderón-Piñar, J. Adv. Dielect., 5 (2015) 1550034.

فرومغناطیس خطی می‌باشد. بنابراین نانوذرات  $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$  که در حضور فعال کننده سطحی ستیل تری‌متیل آمونیوم برمید سنتز شده‌اند بهترین خواص مغناطیسی را نشان می‌دهند. همچنین تأثیر سایر فعال کننده‌های سطحی در سنتز نانوذرات  $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$  مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که از شکل ۵ مشخص می‌باشد بهترین عملکرد مغناطیسی برای این نمونه زمانی می‌باشد که در حین سنتز از فعال کننده سطحی ستیل تری‌متیل آمونیوم برمید استفاده شود.



شکل ۴: نتایج مغناطیس‌سنج ارتعاشی در مورد نانوذرات نانوذرات الف)  $\text{BiFeO}_3$ ، ب)  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ ، ج)  $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$ ، د)  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ .



شکل ۵: نتایج مغناطیس‌سنج ارتعاشی نانوذرات  $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{FeO}_3$  در حضور فعال کننده‌های سطحی مختلف.

#### ۴- نتیجه گیری

در این مقاله به منظور افزایش خصلت مغناطیسی در فریت بیسموت نانوذرات  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  با بکارگیری از روش هم‌رسوبی و در حضور فعال کننده‌های سطحی گوناگون سنتز شدند. خصوصیات