

تاثیر جانمایی باریم بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه نازک فریت بیسموت

پشمکی^۱، جویرت^۱؛ ثانوی خشنود، داود^۱؛ نعیمی، آزاده سادات^۲

^۱دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

^۲باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد علی اباد کتول، دانشگاه آزاد اسلامی علی اباد کتول، گلستان

چکیده

لایه های نازک مولتی فروبیگ فریت بیسموت با ناخالصی باریم روی زیر لایه شیشه/FTO بوسیله روش محلول شیمیایی با موفقیت تهیه شده است. جهت بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک به ترتیب از پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنج UV-Vis استفاده شد. تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس (XRD) نشان می دهد که این ترکیبات دارای ساختار ترکیبی لوزی رخ و چهارگوشی با گروه های فضایی $R3c$ و $P4_2/mnm$ است. نتایج حاصل از طیف UV-Vis نیز افزایش گاف انرژی را در غلظت های بالا برای باریم نشان می دهد.

Influence of Ba substitution on structural and optical properties of BiFeO₃ thin film

pashmaki,joiret¹; Sanavi Khoshnoud, Davoud¹; Naeimi, Azadeh Sadat²

Department of Physics, Semnan University, Semnan 35195-363, Iran

² Young Research and Elite Club, Aliabad Katoul Branch, Islamic Azad University, Aliabad Katoul, Iran

Abstract

Ba-doped multiferroic BiFeO₃ thin films were successfully prepared on FTO/glass substrates by chemical solution deposition. X-ray diffraction and UV-Vis spectroscopy were used to investigate structural and optical properties of thin films. Analyses of XRD patterns indicate that these compounds have combined rhombohedral and tetragonal structure with R3c and P4₂/mnm space groups. The results of UV-Vis spectroscopy shows increase optical band gap in high concentrations of barium.

PACS No. 68, 78

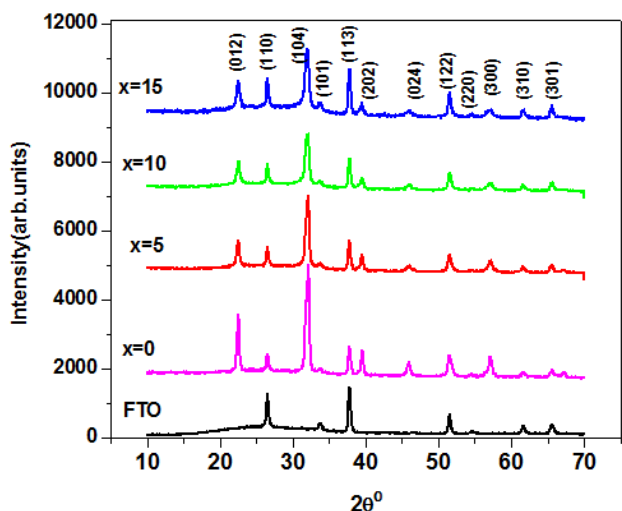
ساختار اصلی یک لوزی رخ با گروه فضایی R3c در دمای اتاق دانست [۷,۶]. مطالعات زیادی روی ساختار خواص فریت بیسموت انجام شده است. با این حال مشاهده حلقه فروالکتریک از نمونه های BiFeO₃ در دمای اتاق به دلیل جریان نشستی بالا دشوار است، که در نتیجه مانع از تحقیق و برنامه های کاربردی از این مواد می شود. به تازگی خواص چند فروبیگی فریت بیسموت بوسیله آرایش با عناصر خاکی نادر در جایگاه بیسموت و عناصر واسطه در جایگاه آهن یا هر دو به شدت افزایش یافته است [۹,۸]. در این پژوهش ما به بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه نازک Bi_{1-x}Ba_xFeO₃ به ازای $x = 0/0, 0/0, 05/10, 0/15$ می پردازیم.

مقدمه

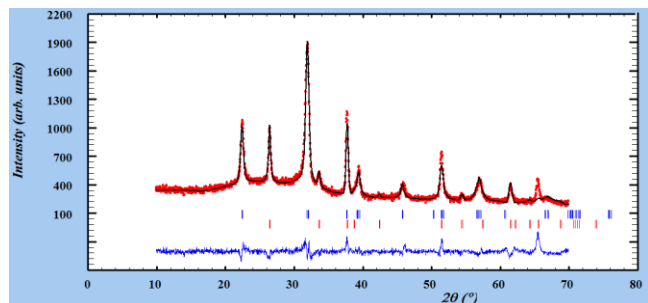
اخیرا مطالعات زیادی روی مواد چند فروبیگی که می توانند دو یا چند خاصیت فروبیگی شامل فروالکتریسته، فرومغناطیس و فروالاستیسته را بطور همزمان داشته باشند انجام شده است [۱,۲]. مواد اصلی چند فروبیگی مورد مطالعه تاکنون BiMnO₃، YMnO₃ و BiFeO₃ هستند [۳]. در این میان فریت بیسموت را می توان جزء معدود مواد چند فروبیگی تک فاز دانست که در دمای اتاق بطور همزمان هر دو خاصیت فروالکتریسته و پاد فرومغناطیسی خود را با دمای فروالکتریکی کوری (۸۵۰ °C) و دمای نیل (۳۷۰ °C) بالا حفظ می کند [۴,۵,۶]. فریت بیسموت را می توان از جهت ساختاری یک پروسکایت اعوجاج یافته از

روش تحقیق

باشد. ساختار نمونه های لایه نازک فریت بیسموت جانمایی شده با باریم ترکیبی از ساختارهای لوزی رخ و چهار وجهی به ترتیب با گروه های فضایی $R3c$ و $p4_2/mnm$ است که ساختار چهار گوشه مربوط به زیرلایه شیشه/FTO می باشد در نتیجه ساختار تشکیل شده همان ساختار فریت بیسموت گزارش شده است، به این معنا که باریم به درون شبکه پروسکایتی فریت بیسموت وارد شده، به جای بیسموت می نشیند و در فواصل میانی ساختار فریت بیسموت وارد نمی شود. شکل ۲ برازش الگو های پراش پرتو ایکس لایه نازک $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ را با استفاده از نرم افزار Fullprof نشان می دهد، که با برازش مناسب داده های خروجی Fullprof، پارامترهای شبکه، حجم سلول واحد بدست می آید، که نتیجه برازش در جدول ۱ آمده است.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس زیرلایه (شیشه/FTO) ولایه های نازک $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$



شکل ۲: الگوی برازش اشعه پرتو ایکس لایه $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$ با استفاده از نرم افزار Fullprof

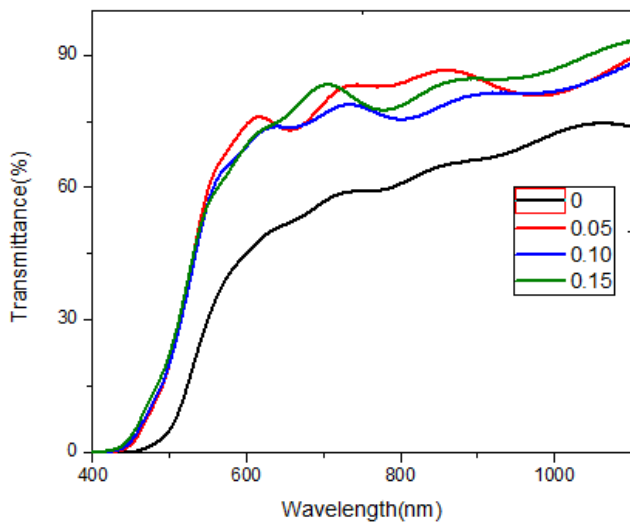
در این پروژه لایه های نازک $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ به ازای $x=0/0, 0/0, 0/0, 0/5/10/15$ و $x=0/0, 0/0, 0/0, 0/5/10/15$ به وسیله روش لایه نشانی محلول شیمیایی تهیه می شود. از مواد اولیه شامل نیترات بیسموت $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ و نیترات باریم $(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ و نیترات آهن $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ بر اساس استوکیومتری مناسب برای بدست آوردن محلول ۰.۳ مولار شده است. برای تهیه محلول فوق حلال های اب مقطر، اسیدسیتریک، اتیلن گلیکول، اسید استیک را مخلوط کرده، با همزن مغناطیسی هم زده می شود، سپس نیترات بیسموت، نیترات باریم و نیترات آهن اضافه شده اجازه داده می شود به مدت ۲ ساعت در دمای 400°C به مدت ۶۰ هم بخورد تا محلول همگن و شفاف بدست آید. محلول را روی زیرلایه شیشه/FTO که قبلا شسته شده است توسط دستگاه اسپین کوتینگ با سرعت ۳۰۰۰ دور برای ۳۰ ثانیه لایه نشانی می شود و در دمای 200°C برای ۵ دقیقه خشک و سپس در 400°C برای ۸ دقیقه آنیل می شود. این فرایند را ۲۰ بار برای بدست آوردن ضخامت مورد نظر تکرار و در پایان نمونه ها در 500°C برای ۳۰ دقیقه آنیل نهایی می شوند. برای تحلیل خواص ساختاری نمونه ها از دستگاه پراش اشعه ایکس با مشخصات (Bruker D8 Advance) و تابش تک فام $\text{Cu-K}\alpha$ استفاده شد. برای بررسی خواص اپتیکی نمونه ها و طیف عبوری آنها با استفاده از یک دستگاه طیف سنج UV-Lambda25 شرکت Perkin Elmer اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

الگوی پراش پرتو ایکس لایه های نازک $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ به ازای $x=0/0, 0/0, 0/0, 0/5/10/15$ و $x=0/0, 0/0, 0/0, 0/5/10/15$ مشاهده می شود. همانطور که از تصویر پیداست جابجایی قله ها به سمت زوایای کوچکتر است. بنابراین با استفاده از قانون براگ می توان نتیجه گرفت که حجم سلول واحد با افزایش میزان باریم در نمونه های $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ افزایش می یابد که به علت بزرگتر بودن شعاع یون باریم (1.49 \AA) نسبت به شعاع یون بیسموت (1.14 \AA) می

جدول ۱: داده های حاصل از برازش نمونه ها با نرم افزار fullprof

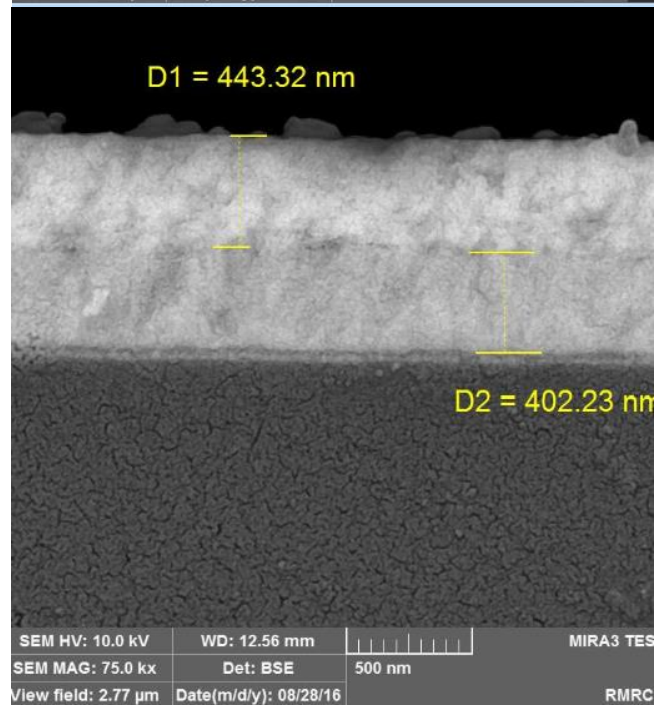
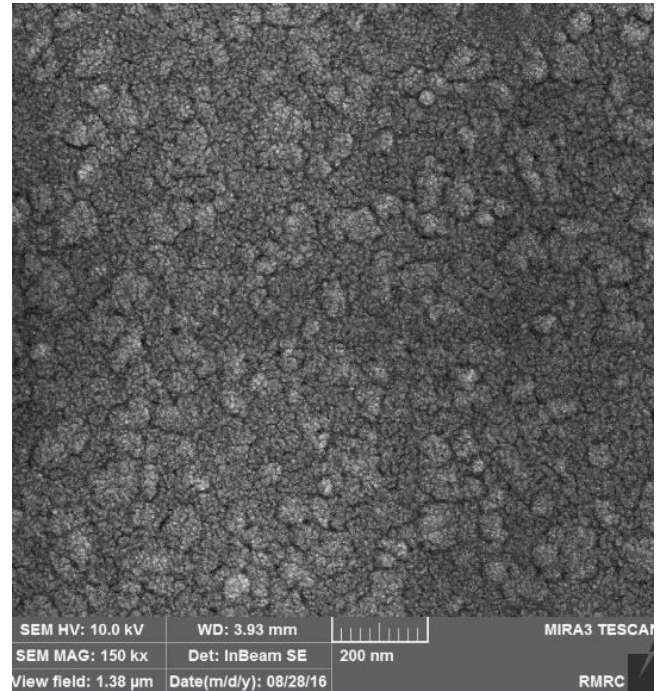
نمونه	گروه فضایی	ثابت های شبکه (Å)	حجم سلول واحد (Å) ^۳
BiFeO ₃	R3c	a=5.5803 c=13.8618	431.6529
Bi _{0.95} Ba _{0.05} FeO ₃	R3c	a=5.5892 c=13.8342	432.1687
Bi _{0.9} Ba _{0.1} FeO ₃	R3C	a=5.5920 c=13.8214	432.2015
Bi _{0.85} Ba _{0.15} FeO ₃	R3c	a=5.5954 c=13.8162	432.5645



شکل ۴: نمودار طیف عبوری لایه ها بر حسب طول موج برای لایه های نازک Bi_{1-x}Ba_xFeO₃

شکل ۴ طیف عبور لایه های نازک Bi_{1-x}Ba_xFeO₃ را در بازه ۴۰۰ تا ۱۲۰۰ نانومتر نشان می دهد. نتایج حاصل از شکل ۴ بیان می کند که جانشانی باعث افزایش درصد عبور نمونه ها و در نتیجه شفافیت نمونه ها در ناحیه مرئی می شود. عبور نمونه فریت بیسموت خالص ۷۴/۶ درصد است که با افزایش ناخالصی به

شکل ۳ نتیجه حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) لایه نازک Bi_{0.9}Ba_{0.1}FeO₃ را نشان می دهد.



شکل ۳: ریخت شناسی سطحی لایه نازک فریت بیسموت با ناخالصی باریم با استفاده از آنالیز FE-SEM

نتیجه گیری

در این پژوهش لایه های نازک فریت بیسموت و فریت بیسموت جانشانی شده با باریم به روش محلول شیمیایی روی زیرلایه شیشه/FTO تهیه و بررسی شد. نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس نشان می دهد که ساختار آن ترکیبی از لوزی رخ و چهاروجهی با گروه فضایی $R\bar{3}c$ و $P4_2/mnm$ است. با افزایش ناخالصی باریم طیف عبور افزایش می یابد که این باعث افزایش گاف انرژی در نمونه ها می شود.

مرجع ها

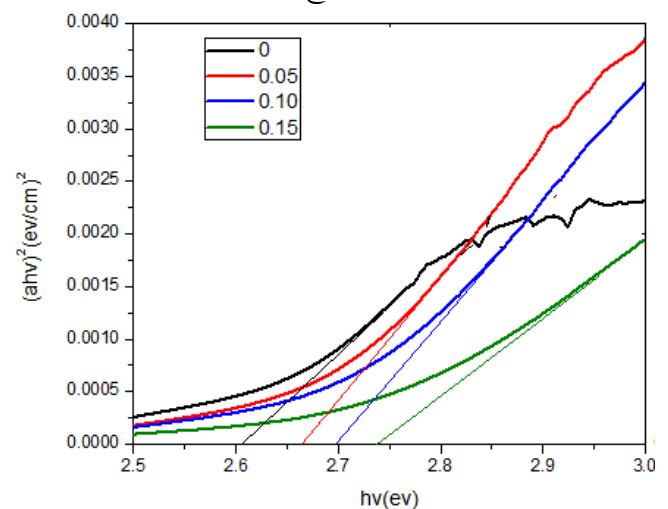
- [1] W. Eerenstin, N. D. Mathur and J. F. Scott; "Multiferroic and magnetoelectric materials"; *Nature* **442** (2006), 759-765
- [2] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, S-W. Cheong; "Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields"; *Nature* **429** (2004), 392-395
- [3] T. Lottermoser, T. Lonkal, U. Amann, D. Hohlweln, J. Ihringer and M. Flebig; "Magnetic phase control by an electric field"; *Nature* **430**(2004), 541-544
- [4] Liu, Kaihua, Wei Cai, Chunlin Fu, Kang Lei, Lian Xiang, and Xinbo Gong. "Preparation and electric properties of BiFeO₃ film by electrophoretic deposition." *Journal of Alloys and Compounds* **605** (2014): 21-28.
- [5] Singh, V. R., A. Garg, and D. C. Agrawal. "RETRACTED: Structure and properties of lanthanum doped bismuth ferrite thin films." *Solid State Communications* **149**, no. 17-18 (2009): 734-737.
- [6] Peng, Lin, Hongmei Deng, Jianjun Tian, Qing Ren, Cheng Peng, Zhipeng Huang, Pingxiang Yang, and Junhao Chu. "Influence of Co doping on structural, optical and magnetic properties of BiFeO₃ films deposited on quartz substrates by sol-gel method." *Applied Surface Science* **268** (2013): 146-150.
- [7] Fan, Fei, Changle Chen, Bingcheng Luo, and Kexin Jin. "The electric transport properties of Al-doped ZnO/BiFeO₃/ITO glass heterostructure." *Journal of applied physics* **109**, no. 7 (2011): 073716 ..
- [8] Seung U Lee and Sang Su Kim, "Effect of co-substitution on the electrical properties of BiFeO₃ thin films prepared by chemical Solution deposition", *Journal of Applied Surface Science*. **254** (2007) 1493.
- [9] Indrani Coondoo and Neeraj Pan war, "Structural, morphological and piezoresponse studies of Pr and Sc co-substituted BiFeO₃ ceramics", *Journal of Applied Physics*. **45** (2012) 055302.
- [10] Tauc, Jan, ed. *Amorphous and liquid semiconductors*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [11] Sernelius, Bo E., K-F. Berggren, Z-C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist. "Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping." *Physical Review B* **37**, no. 17 (1988): 10244.

۹۳ درصد افزایش یافته است. همچنین بطوری که از شکل مشاهده می شود لبه جذب در نمونه خالص حدود 500 nm است که متناظر با گذار الکترونی جابجایی بار از نوار ظرفیت حالات $2p$ (O) به نوار رسانش حالات $3d$ (Fe) است. تغییر ناچیز در لبه جذب با افزایش میزان باریم می تواند بر حسب تغییر ساختار الکترونی در لایه های نازک در اثر جانشانی باریم استنتاج شود. از دیگر پارامترهای مهمی که با استفاده از طیف عبوری نمونه قابل محاسبه است، گاف نواری نمونه می باشد که از برونیابی نمودار (αhv) بر حسب hv محاسبه می شود. رابطه ضریب جذب و گاف نواری با فرض کوچک بودن انرژی فونون ها نسبت به فوتون های فرودی (hv) ، به صورت زیر است:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

$$\alpha = 2.303(A/t) \quad (2)$$

در این روابط A ثابت مستقل از انرژی، E_g گاف نواری اپتیکی، t ضخامت لایه نازک $1/2$ ثابتی است که مشخص کننده گذار مستقیم اپتیکی است. گاف انرژی محاسبه شده از رابطه تاوک برای لایه های نازک $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ در شکل ۵ نشان داده شده است. مقادیر گاف انرژی محاسبه شده برای لایه های نازک $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ به ازای $x=0, 0.05, 0.10, 0.15$ به ترتیب برابر 2.61 و 2.68 و 2.70 و 2.74 الکترون ولت است. با افزایش ناخالصی ها گاف انرژی نیز افزایش یافته که علت ان اثر Burstein-Moss که در اثر افزایش حامل های بار رخ می دهد [۱۱].



شکل ۵: نمودار محاسبه گاف انرژی لایه های نازک $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$