

## سنتز نانو پودرهای فریت بیسموت به روش مایکروویو و بررسی تاثیر دمای بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی آنها

دربهشتی، علی؛ قاضی، محمد ابراهیم؛ ایزدی فرد؛ مرتضی

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

### چکیده

در این مقاله ابتدا نانو پودرهای فریت بیسموت به روش مایکروویو تهیه شدند و سپس به منظور بهبود خواص ساختاری، این نمونه ها در سه دمای ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌ها توسط آنالیز XRD و اندازه گیری طیف عبور در ناحیه UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان داد که عملیات بازپخت باعث بهبود خواص ساختاری نمونه‌ها می‌شود. همچنین میزان عبور از نمونه‌ها با افزایش دمای بازپخت افزایش و گاف نواری نمونه‌ها با افزایش دمای بازپخت کاهش یافت.

## Synthesis of bismuth ferrite Nano powders by microwave method and investigation of the effects of annealing temperatures on structure and optical properties

Darbeheshty, Ali ; Ghazi, Mohammad ebrahim ;Izadifard, Morteza

Department of Physics, Shahrood University of Technology , Shahrood , Iran

### Abstract

In this work, Bismuth ferrite Nano powders have been prepared by microwave method. Then, in order to improve the structure properties of the samples, they were annealed at temperatures of 500 °C, 600 °C and 700 °C. Structural and optical properties of the samples were investigated by X-ray diffraction and UV-Vis measurements. The results of this study showed that the annealing treatment improves the structural properties of the samples. Moreover, our results showed that transmittance spectra of the samples increase with annealing temperature and the band gaps of the samples decreases as the annealing temperature increases.

PACS No. ۷۸.۲۰

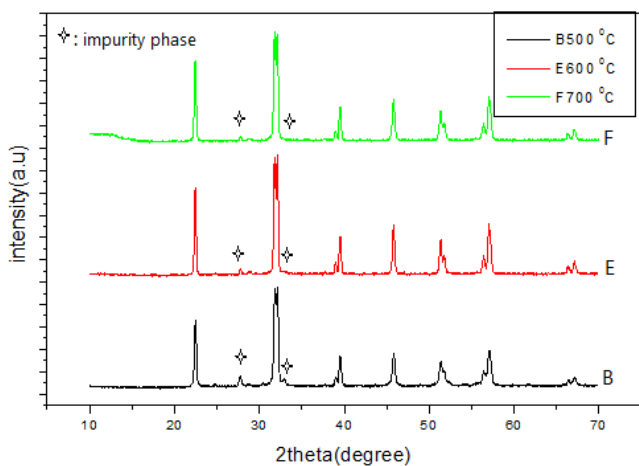
### مقدمه

نیل  $647 \text{ K}$  کلون بیشتر از دیگر مواد چند فروئی مورد توجه بوده است [۱]. این ماده دارای ساختار شش گوشه با گروه فضایی  $R3c$  با ثابت-های شبکه  $a=0/58$  و  $c=7/43$  آنگستروم می‌باشد. همچنین دارای گاف انرژی در حدود  $(2/1-2/8 \text{ eV})$  در دمای اتاق می‌باشد [۲]. از بارزترین مشکلات در تهیه این ترکیب می‌توان به وجود فازهای ناخالصی و ثانویه در حین سنتز آن و همچنین وجود جریان نشتی

مواد چند فروئی که هر دو خاصیت مغناطیسی و فرو الکتریکی را در برخی از دماها از خود نشان می‌دهند، در سال‌های توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. در میان انواع مختلف مواد چند فروئی، فریت بیسموت ( $\text{BiFeO}_3$ ) با ساختار پروسکایت نوع  $G$  با علامت اختصاری (BFO) با دمای گذار فروالکتریکی نسبتاً بالای  $T_c = 1103 \text{ K}$  و گذار آنتی فرو مغناطیسی با دمای

از  $500^{\circ}\text{C}$  تا  $700^{\circ}\text{C}$  از شدت قله‌های مربوط به فاز ناخالصی، علامت ستاره مشخص شده‌اند، کاسته شده است. مقادیر ثابت‌های شبکه و اندازه متوسط بلورک‌ها با استفاده از روابط ۱ تا ۳ محاسبه شدند که نتایج آن در جدول ۱ گزارش شده است.

نتیجه این محاسبات نشان داد که اندازه متوسط بلورک‌ها در بازه  $30-40$  نانومتر با افزایش دمای بازپخت اندازه بلورک‌ها نیز افزایش می‌یابد [۴]. این نتایج نشان می‌دهد که کیفیت ساختاری نمونه‌ها با افزایش دمای بازپخت بهبود یافته است. مقادیر بدست آمده در جدول ۱ گزارش شده است. مقادیر بدست آمده برای ثابت‌های شبکه تغییر قابل توجهی را نسبت به تغییر دمای بازپخت نشان نمی‌دهند.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های بازپخت شده در دماهای متفاوت  $500^{\circ}\text{C}$  نمونه B و  $600^{\circ}\text{C}$  نمونه E و  $700^{\circ}\text{C}$  نمونه F.

$$D = \frac{0.98\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3)$$

بالا اشاره کرد که می‌تواند مانعی برای کاربردهای این ماده در صنعت باشد [۳].

هدف از انجام این کار سنتز نانو پودر فریت بیسموت به روش مایکروویو و سپس بررسی تاثیر دمای بازپخت بر خواص ساختاری و خواص اپتیکی آن می‌باشد.

## روش انجام آزمایش

برای تهیه  $200\text{CC}$  محلول فریت بیسموت، ابتدا مقدار لازم از نیترات بیسموت  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  در آب سه بار تقطیر در دمای مناسب حل شد. سپس برای افزایش انحلال پذیری بیسموت مقداری اسید نیتریک به محلول اضافه گردید. پس از طی زمان دو ساعت که همراه با شفاف شدن نسبی محلول حاوی نیترات بیسموت بود، نیترات آهن  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  با نسبت  $\text{Bi/Fe}:1/1$  نیز به محلول اضافه شد. که در نتیجه آن رنگ محلول از سفید به زرد تغییر کرد. بعد از حدود دو ساعت اسید اوره با نسبت مولی مساوی با نیتراتها به عنوان سوخت به محلول اضافه شد. سرانجام جهت ساخت نمونه های مورد نظر این محلول به مدت  $20\text{ min}$  در یک دستگاه مایکروویو با توان  $720$  وات قرار داده شد.

نهایتاً پودرهای بدست آمده آسیاب شدند و سپس در سه دمای  $500$ ،  $600$  و  $700$  درجه سلسیوس بازپخت شدند. این نمونه‌ها برترتیب با حروف B, E, F نامگذاری شدند. خواص ساختاری نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش اشعه X و خواص اپتیکی آنها با کمک دستگاه طیف سنج اپتیکی در ناحیه UV-vis بررسی شدند.

## نتایج و بحث

### آنالیز ساختاری

در شکل ۱ طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های بازپخت شده در دماهای  $500$ ،  $600$  و  $700$  نشان داده شده است. طیف‌های بدست آمده نشان می‌دهد همه نمونه‌ها دارای فاز غالب شش گوشه  $\text{BiFeO}_3$  با گروه فضایی R3c می‌باشند (کارت استاندارد ۰۱۸۱-۱۴-۰۰) با تعداد خیلی کمی فاز ناخالصی هستند. همچنین الگوهای پراش نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت

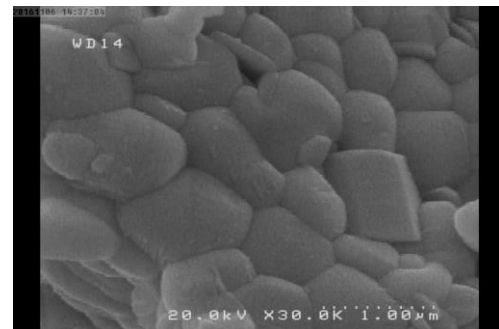
جدول ۱: ثابت‌های شبکه و اندازه بلورک نمونه‌ها.

اندازه بلورک (nm)	c (Å)	a (Å)	دمای بازپخت (°C)
۳۲/۱۵	۶/۹۳	۵/۵۸	۵۰۰
۳۴/۹	۶/۹۲	۵/۵۸	۶۰۰
۳۸/۴	۶/۹۳	۵/۵۹	۷۰۰

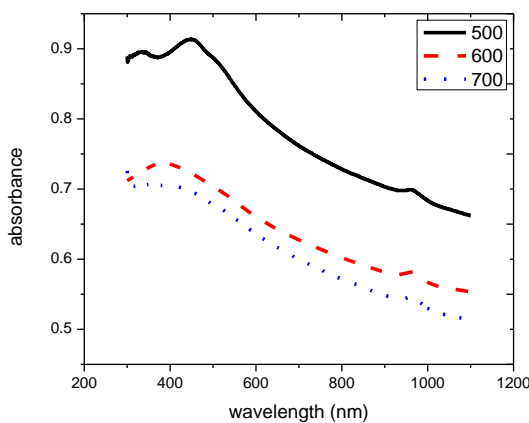
کاهش فازهای ثانویه و نیز نقص‌های بلوری با افزایش دمای بازپخت می‌تواند از علل دیگر افزایش میزان عبور در نمونه‌ها باشد. همانگونه که در شکل ۳ دیده می‌شود با افزایش دمای بازپخت میزان جذب در نمونه‌ها در سراسر ناحیه طول موجی اندازه‌گیری شده کاهش یافته است. برای محاسبه گاف انرژی از رابطه‌های ۴ و ۵ استفاده شد که در این رابطه‌ها،  $\alpha$  ضریب جذب نمونه‌ها می‌باشد [۵]. برای بدست آوردن گاف انرژی نمونه‌ها با استفاده از رابطه ۵، ابتدا نمودار  $(ah\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  رسم گردیده و پس از برون‌یابی قسمت خطی نمودار، گاف انرژی محاسبه می‌شود. نتیجه این بررسی در شکل ۵ نشان داده شده است. مقادیر گاف انرژی بدست آمده از برونیابی بترتیب برابر ۱/۹۳، ۱/۸۵ و ۱/۷۳ برای دماهای بازپخت ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. کاهش گاف انرژی با افزایش دمای بازپخت، ممکن است بدلیل اثر حبس کوانتومی (افزایش انرژی گذار بین نواری بدلیل کاهش ابعاد ذره) باشد، اگرچه حضور فازهای ناخالصی نیز در اندازه گاف موثر می‌باشد. چنانچه در جدول ۱ ذکر شده است اندازه متوسط بلورک‌ها با افزایش دمای بازپخت افزایش می‌یابد [۶، ۲].

### ریخت‌شناسی سطح

در شکل ۲ تصویر FESEM نمونه‌های بازپخت شده در ۷۰۰ درجه سانتیگراد نشان داده است. همانطور که در شکل نیز مشاهده می‌شود سطح نمونه‌ها از کلوخه‌های با ابعاد در حدود ۱-۰/۵  $\mu\text{m}$  تشکیل شده است که از بهم چسبیدن دانه‌های ریز ایجاد شده اند.



شکل ۲: تصویر FESEM سطح نمونه بازپخت شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد.



شکل ۳: طیف‌های جذب نمونه‌ها بر حسب طول موج.

### خواص اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها، طیف‌های عبور و جذب نمونه‌ها در ناحیه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شدند. نمودار طیف‌های جذب و عبور نمونه‌ها بترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. نتایج طیف‌های عبور نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت میزان عبور در تمام ناحیه اندازه‌گیری افزایش یافته است که این با نتایج حاصل از محاسبه اندازه بلورک‌ها در توافق می‌باشد. با افزایش اندازه بلورک‌ها پراکندگی از مرز دانه‌ها کاهش و در نتیجه میزان عبور افزایش می‌یابد. همچنین

گوشی می‌باشند. مشاهده شد که افزایش دمای بازیخت باعث کاهش فازهای ثانویه و همچنین افزایش اندازه متوسط بلورک‌ها گردید. بررسی خواص اپتیکی با استفاده از ثبت طیف‌های جذب و عبور نمونه‌ها نشان داد که با افزایش دمای بازیخت میزان عبور به طور قابل توجهی در همه ناحیه طول موجی افزایش و میزان جذب کاهش می‌یابد. گاف انرژی نمونه‌ها در بازه ۱/۷۳-۱/۹۳ eV بوده که با افزایش دمای بازیخت کاهش نشان می‌دهد. این کاهش گاف انرژی نمونه‌ها می‌تواند بدلیل تشکیل فازهای ثانویه در نمونه‌ها و همچنین اثر محدودیت کوانتومی باشد.

### مراجع

[۱] H.B. Sharma, S. Bobby Singh, N. Boinis Singh, "Structural and optical properties of low temperature synthesized Nanostructured BiFeO<sub>3</sub> thin films", *Physica B: Condensed Matter*, 406 (2011) 351-353.

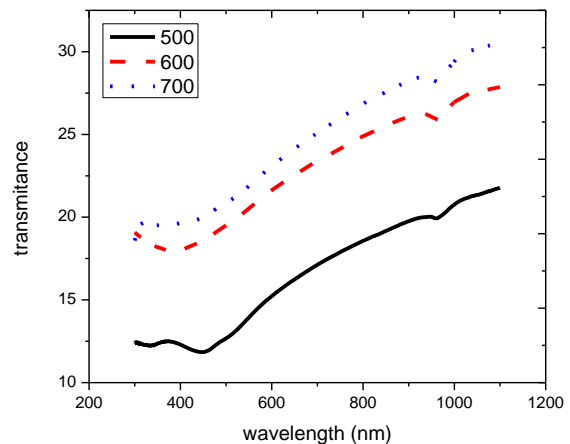
[۲] B.S. Soram, B.S. Ngangom, H.B. Sharma, "Effect of annealing temperatures on the structural and optical properties of sol-gel processed nanocrystalline BiFeO<sub>3</sub> thin films", *Thin Solid Films*, 524 (2012) 57-61.

[۳] P. Tang, D. Kuang, S. Yang, Y. Zhang, "Structural, morphological and multiferroic properties of the hydrothermally grown gadolinium (Gd) and manganese (Mn) doped sub-micron bismuth ferrites, *Journal of Alloys and Compounds*", 656 (2016) 912-919.

[۴] F. Majid, S.T. Mirza, S. Riaz, S. Naseem, "Sol-Gel Synthesis of BiFeO<sub>3</sub> Nanoparticles", *Materials Today: Proceedings*, 2 (2015) 5293-5297.

[۵] X. Yang, Y. Zhang, G. Xu, X. Wei, Z. Ren, G. Shen, G. Han, "Phase and morphology evolution of bismuth ferrites via hydrothermal reaction route", *Materials Research Bulletin*, 48 (2013) 1694-1699.

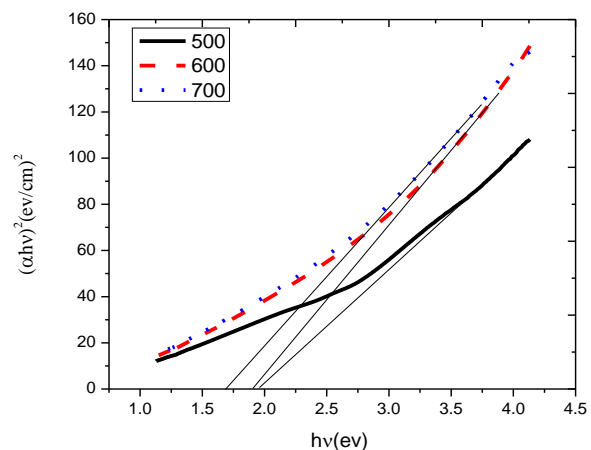
[۶] J. Wang, Y. Wei, J. Zhang, L. Ji, Y. Huang, Z. Chen, "Synthesis of pure-phase BiFeO<sub>3</sub> nanopowder by nitric acid-assisted gel", *Materials Letters*, 124 (2014) 242-244.



شکل ۴: طیف‌های عبور نمونه‌ها بر حسب طول موج.

$$\alpha = 2.303 \log(1/T) / d \quad (۴)$$

$$(\alpha h\nu)^2 = \text{const}(h\nu - E_g) \quad (۵)$$



شکل ۵: نمودارهای  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  برای نمونه‌های بازیخت شده در دماهای متفاوت ۷۰۰، ۶۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد.

### نتیجه گیری

ابتدا نانو پودرهای فریت بیسموت با روش مایکروویو تهیه شدند. سپس به منظور بهبود خواص ساختاری تحت عملیات بازیخت در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند. نتایج مطالعه خواص ساختاری نشان داد که نمونه‌ها دارای فاز غالب شش