

بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نانو ذرات فریت بیسموت آلائیده با نیکل تهیه شده به روش

مایکروویو

زارع مرزی ، عقیل ؛ ایزدی فرد، مرتضی ؛ قاضی، محمدابراهیم

دانشکده فیزیک ، دانشگاه صنعتی شاهرود

چکیده

در این پژوهش ابتدا نانو ذرات فریت بیسموت آلائیده با نیکل ($BiFe_{1-x}Ni_xO_3$) بازای ($x = 0.5, 0.1, 0.2$) به روش مایکروویو تهیه شدند. سپس خواص ساختاری و مغناطیسی این نانو ذرات توسط اندازه‌گیری پراش اشعه x و حلقه پسماند مورد بررسی قرار گرفتند. اندازه‌گیری‌های طرح پراش اشعه x از نمونه‌ها نشان داد که همه نمونه‌ها دارای ساختار پروسکایتی سه‌گوشی بوده و اندازه متوسط بلورک‌ها با افزایش میزان آلاش نیکل افزایش می‌یابد. همچنین بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها در دمای اتاق نشان داد که همه آنها دارای خاصیت فرومغناطیسی ضعیفی می‌باشند و مقدار مغناطش نیز با افزایش غلظت نیکل در ترکیب افزایش می‌یابد. تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی از سطح نمونه‌ها نشان داد که آنها دارای دانه‌بندی نسبتاً یکنواخت با اندازه متوسط کمتر از 100 nm می‌باشند.

Structural and magnetic properties of nickel-doped bismuth ferrite nanoparticles prepared by microwave method

Zaremorzi, Aghil ; Iezadifard ; Morteza; Ghazi, Mohammad Ebrahim

Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood

Abstract

In this study, nickel doped- bismuth ferrite nanoparticles ($BiFe_{1-x}Ni_xO_3$) with $x = 0.5, 0.1, 0.2$ were prepared by microwave method. Structural and magnetic properties of the samples have been investigated by x-ray diffraction (XRD) and vibrating sample methods. XRD patterns were shown that all samples have perovskite structure and the crystallite size of the nanopowders increases as the nickel doping increases. The study of magnetic properties at room temperature were shown all sample have a weak ferromagnetic property. Moreover, as the nickel concentration of the samples increased, the saturation magnetization also increased. SEM images were shown that prepared powders have rather uniform spherical shape with the size of less than 100 nm .

PACS No. 78

یک مولفه‌ی نظم فروئی مانند فروالکتریک و فرومغناطیس هستند. فریت بیسموت با فرمول شیمیایی $(BFO) BiFeO_3$ یک فروالکتریک قوی با دمای کوری 1103 K و یک پاد فرومغناطیس با دمای نیل 643 K می‌باشد [۲]. این ترکیب تنها

مقدمه

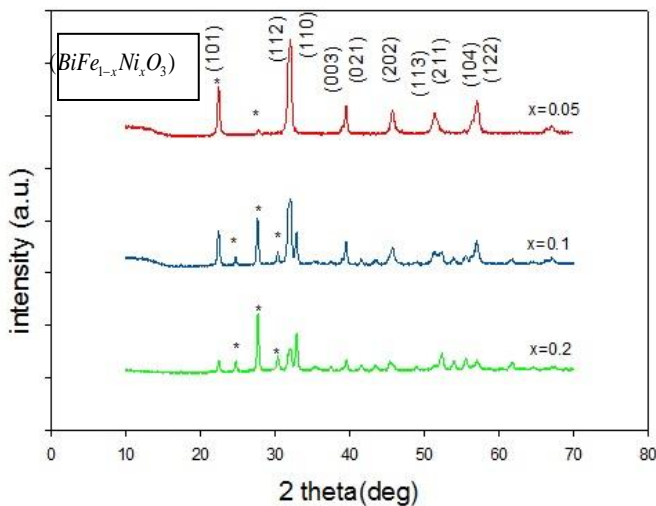
استفاده از واژه چندفروئی برای بعضی مواد اولین بار توسط اسمیت در سال ۱۹۹۴ مورد استفاده قرار گرفت [۱]. چندفروئی‌ها به عنوان موادی تعریف می‌شوند که دارای بیش از

مغناطیسی نانو پودرها با استفاده از یک دستگاه مغناطیس سنج (VSM) اندازه گیری شدند.

نتایج :

الف : خواص ساختاری

در شکل ۱ طرح های پراش پرتو ایکس نمونه های $(BiFe_{1-x}Ni_xO_3)$ بازای $x = (0.05, 0.1, 0.2)$ نشان داده شده است. تحلیل طرح های پراش پرتو ایکس نشان داد که نمونه ها دارای ساختار پروسکایتی، با گروه فضایی R3C است [۶]. موقعیت قله های مربوط به ساختار پروسکایتی نمونه ها با کارت استاندارد ۷۱-۲۴۹۴ JCPDS در توافق است. همچنین بررسی طرح های پراش نشان داد که با افزایش آلایش نیکل، فازهای ناخالصی افزایش می یابند بطوری که به ازای آلایش $BiFe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ در الگوی پراش این نمونه ها چند قله ناخالصی ناشی تشکیل فاز از ناخالصی $Bi_{36}Fe_{2}O_{57}$ دیده می شود.



شکل (۱): الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های با آلایش نیکل بازای $x = (0.05, 0.1, 0.2)$

ماده مولتی فروئیک تک فاز است که در دماهای بالاتر از دمای محیط دارای هر دو نوع نظم فروالکتریکی و مغناطیسی (پاد فرومغناطیسی) می باشد [۴۳]. این ترکیب دارای ساختار پروسکایت (ABO_3) لوزی رخ با گروه فضایی R3C است [۴۲]. مطالعات مختلف نشان داده است که خاصیت فروالکتریکی در BFO به علت جفت الکترون های ناپیوندی ارییتال ۶s کاتیون Bi^{3+} و خاصیت مغناطیسی در اثر برهمکنش تبادل اسپینی اوربیتال نیمه پر d کاتیون Fe^{3+} ایجاد می شوند [۵]. در این کار ابتدا نانوذرات BFO آلایش یافته با Ni به روش میکروموج، که یک روش نسبتاً ارزان و سریع است، تهیه شدند. سپس خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات BFO تهیه شده با کمک اندازه گیری طیف های پرتو ایکس و حلقه پسماند بررسی شدند.

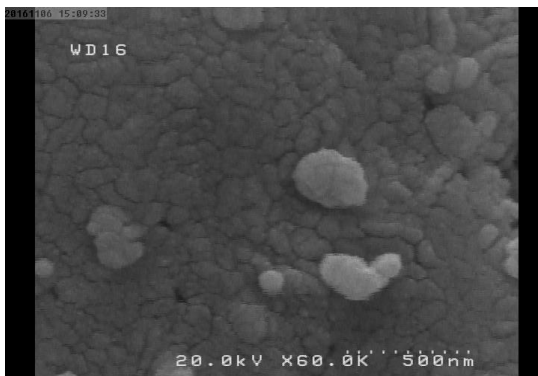
روش تجربی :

برای ساخت نمونه ها از مواد اولیه $Fe(NO_3)_3$ ، $Bi(NO_3)_3$ ، $Ni(NO_3)_3$ ، آب مقطر و اسید نیتریک استفاده گردید. برای تهیه نانو پودرهای $(BiFe_{1-x}Ni_xO_3)$ ، ابتدا نیترات بیسموت، در آب سه بار یونیزه شده حل و در حین هم خوردن بوسیله همزن مغناطیسی (به مدت سه ساعت) در دمای $60^\circ C$ ، اسید نیتریک به آرامی به محلول اضافه شد تا محلولی کاملاً شفاف و بدون رسوب بدست آید. سپس نیترات آهن به محلول اولیه اضافه گردید. در ادامه نیترات نیکل و سپس اسید اوره به آرامی به این محلول اضافه شد. محلول نهایی در یک دستگاه میکروموج با توان $720 W$ ، به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد. سرانجام تمام نمونه ها در دمای $600^\circ C$ کلسینه شدند تا ساختار مورد نظر شکل گیرد. برای مشخصه یابی ساختاری نانو پودرهای تهیه شده اندازه گیری های طیف پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از یک دستگاه تفرق سنج مدل AXS-B8- Bruker Advance با طول موج 1.5406 \AA انجام شد. خواص

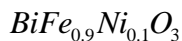
جدول (۱): نتایج تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس برای x های مختلف

x	a (Å)	C (Å)	اندازه بلورک
X=۰٫۰۵	۵/۵۶۹	۶/۹۴۰	۲۳/۵
X=۰٫۱	۵/۵۷۱	۶/۹۴۹	۲۵/۷
X=۰٫۲	۵/۵۸۳	۶/۹۰۵	۲۶/۹

برای بررسی مورفولوژی نمونه‌های تهیه شده تصاویر SEM از آنها تهیه شد. یک تصویر SEM نوعی مربوط به نمونه $BiFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ در شکل ۲ نشان داده شده است. بررسی تصاویر ثبت شده برای نمونه‌ها نشان داد که نمونه‌های تهیه شده دارای دانه‌بندی نسبتاً "یکنواختی می‌باشند. اندازه متوسط ذرات در این دانه‌بندی کمتر از 100 nm بودند.



شکل ۲: یک تصویر نوعی ثبت شده برای نمونه پروسکیت



ب: خواص مغناطیسی

در شکل ۳ نتایج اندازه‌گیری مربوط به حلقه پسماند اندازه-گیری شده در دمای اتاق برای نمونه‌های آلائیده با نیکل (۱/۲)، (۱/۱)، (۱/۰۵)، $x = (۰٫۰۵)$ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل

در این بررسی اندازه متوسط بلورک‌ها به کمک رابطه‌ی شرر (۱) محاسبه شدند.

$$D = \frac{9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

که در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس X ($\lambda = 1/5406 \text{ \AA}^{-1}$)، β بزرگی پهنا در نصف بیشینه (FWHM) و θ زاویه پراش می‌باشد. اندازه متوسط بلورک‌ها با استفاده از مشخصات قله‌های پراش ناشی از صفحات بلوری (۱۰۱)، (۱۲۲) و (۱۱۲)، که نسبت به سایر قله‌ها شدت بزرگتری داشتند با رابطه شرر محاسبه شد. نتایج بدست آمده از این محاسبات در جدول ۱ گزارش شده است. مقادیر بدست آمده برای اندازه متوسط بلورک‌ها نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نیکل اندازه متوسط بلورک‌ها نیز افزایش یافته است. مقادیر ثابت‌های شبکه بلوری a, c که با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شده‌اند.

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

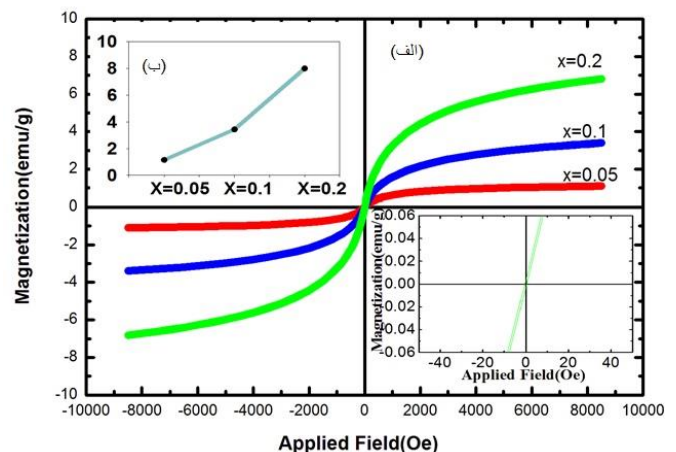
در این رابطه (hkl) شاخص‌های میلر و d فاصله بین صفحات بلوری است که از رابطه براگ $2d \sin \theta = n\lambda$ محاسبه می‌شود. شاخص‌های میلر مورد استفاده در این رابطه صفحات (۱۰۱) و (۱۱۰) بوده‌اند نیز در این جدول گزارش شده است. تغییر در مقادیر ثابت‌ها شبکه به دلیل جانشانی یونهای نیکل (با شعاع یونی بزرگتر) به جای یونهای آهن (با شعاع یونی کوچکتر) می‌باشد.

نمونه‌ها تهیه شده ($BiFe_{1-x}Ni_xO_3$) بین $0 < x < 0.2$ XRD بررسی طیف‌های نمونه‌ها نشان داد که همه نمونه‌ها دارای ساختار پروسکایتی سه‌گوشی بوده و با افزایش غلظت آلایش قله‌های وابسته به فاز ناخالصی $Bi_{36}Fe_2O_{57}$ افزایش می‌یابد. از سوی دیگر محاسبه مقادیر متوسط اندازه بلورک‌ها نشان داد که با افزایش غلظت آلایش نیکل اندازه آنها نیز اندکی افزایش می‌یابد. ثابت‌های شبکه بلوری به دلیل متفاوت بودن شعاع یونی اتم‌های آهن و نیکل جانشین شده نیز تغییرات کوچکی را از خود نشان می‌دهند. اندازه‌گیری حلقه‌های پسماند نمونه‌ها نشان داد که آنها دارای خاصیت فرومغناطیسی ضعیفی هستند. همچنین بررسی حلقه‌های پسماند اندازه‌گیری شده نشان داد که مغناطش اشباع با افزایش غلظت آلایش تا میزان ۲۰٪ در $BiFe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ در میدان‌های بزرگتری اتفاق می‌افتد. تصاویر SEM ثبت شده نشان دادند که پودرهای ($BiFe_{1-x}Ni_xO_3$) تهیه شده از ذرات کروی تقریباً یکسانی با ابعاد کوچکتر از 100 nm تشکیل شده‌اند.

مرجع‌ها

- [1] H. Schmid, "Multi-ferroic magnetoelectrics". *Ferroelectrics*, 1994, 162(1): p. 317-338.
- [2] Kubel .f. and schmid H. stricter of a ferroelctice and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite Bifeo3", *Acta cryst.*, B46, PP698.
- [3] Fiebig, M., "revival of the magnetoelectric effect", *j.phys. D:Appl.phys.*, 38, R123-R152, 2005.
- [4] catalan G. and scott, j.t., "physics and Applications of Bismuth ferrite", *Adv. Mater.*, 21, pp, 2463-2485, 2009.
- [5] W. Wei and H. Xuan and L. Wang and Y. Zhang and K. Shen, *physica B*, 407 (2012) 2243.
- [6] R.A.M. Gotardo and et al; "Improved ferroelectric and magnetic properties of monoclinic structured 0.8 BiFeO3-0.2 BaTiO3 magnetoelectric ceramics", *Scripta Materialia*, 61(5). 2009. P.508-511.
- [7] A. Ianculescu, F.P. Gheorghiu, P. Postolache, O. Oprea, L. Mitoseriu, The role of doping on the structural and functional properties of $BiFe_{1-x}MnxO_3$ magnetoelectric ceramics, *J. Alloys Compd.* 504 (2010) 420-426.
- [8] Cullity, and C.D. Graham, "Introduction to magnetic materials" Wiley. Com 2011.

مشاهده می‌شود تمام نمونه‌ها رفتار فرومغناطیسی ضعیفی از خود نشان می‌دهند. بررسی حلقه‌های پسماند نمونه‌ها نشان می‌دهد که با جانشینی یونهای نیکل بجای آهن و افزایش غلظت آن مغناطش اشباع نیز قدری افزایش یافته است (شکل ۳-ب). مقدار مغناطش اشباع بدست آمده از این اندازه‌گیری‌ها برای نمونه‌ی، $BiFe_{0.95}Ni_{0.05}O_3$ برابر $1/149\text{ emu/g}$ و برای نمونه‌ی $BiFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ برابر $3/433\text{ emu/g}$ بدست آمد. این نتیجه در توافق با گزارش گروه‌های تحقیقاتی دیگر می‌باشد [۷]. همچنین بررسی حلقه‌های پسماند نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نیکل، $BiFe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ مغناطش بازای میدان‌های به بزرگی 8 (koe) به اشباع نمی‌رسد. خاصیت فرومغناطیسی ضعیف مشاهده شده در این ترکیبات به شکسته شدن آرایش مارپیچی اسپین‌ها با کم شدن اندازه نانو بلورک‌ها نسبت داده شده است [۸].



شکل (۳): منحنی‌های، الف: حلقه پسماند نمونه $BiFe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$.

ب: تغییرات مغناطش اشباع بر حسب درصد آلایش نیکل. برای مشاهده بهتر رفتار فرومغناطیس ضعیف نمونه، شکل حلقه پسماند در بازه میدان‌های مغناطیسی کوچکتر نیز ضمیمه شکل الف شده است.

نتیجه گیری :

در این کار ابتدا نانو ذرات فریت بیسموت آلائیده با نیکل با روش مایکروویو تهیه شدند و سپس خواص ساختاری و مغناطیسی آنها مورد بررسی قرار گرفت. غلظت نیکل در