ساخت و مطالعه خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت بیسوت $BiFeO_3$ آلاییده شده با Nd

زارع، سمانه؛ فتحی، رضا؛ حامد، مالکی

دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید باهنر ، کرمان، ایران

چکیده

در این مقاله نانوذرات فریت بیسموت $(Bi_{1-x}Nd_xFeO_3)$ آلاییده شده با نئودیوم به روش سل ژل ساخته شدند. فاز خالص رومبوهیدرال با ساختار پروسکایت اعوجاج یافته تمام نمونه‌ها به وسیله الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج به دست آمده اندازه‌ی ذرات با جانشانی یون نئودیوم در ساختار کاهش یافت. خواص مغناطیسی نمونه‌های $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ $(x=0.05,0.1,0.2)$ با استفاده از مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مورد مطالعه قرار گرفت.

Synthesize and study of structural and magnetic properties of Nd-doped $BiFeO_3$ nanoparticles

Zare, Samane; Fathi, Reza; Maleki, Hamed

Faculty of physics, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran

Abstract

In this paper the sol-gel method was used to synthesize Nd-doped bismuth ferrite $(Bi_{1-x}Nd_xFeO_3)$ nanoparticles. A pure phase rombohedrally distorted provskite structure of all samples was analysis from XRD pattern. According to the results, the ion substitution decreases the particle size of samples. Vibrating sampling magnetometer (VSM) is also used to study magnetic properties of $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ $(x=0,0.05,0.1,0.2)$.

PACS No. 81.05

مقدمه

مولتی فروئیک¬ها موادی هستند که به طور همزمان حداقل دارای دو نظم از نظم‌های فروئیک اصلی در یک فاز هستند. اصطلاح چندفروئیکی توصیف کننده‌ی موادی است که به طور همزمان دو یا بیشتر از ویژگی‌های فرو مغناطیس، فروالکتریک و فروالاستیک را نشان می‌دهند [۱]. در بین مواد مولتی فروئیک، فریت بیسموت بزرگ‌ترین گروه این مواد را با ساختار اعوجاج یافته لوزی گون با گروه فضایی R_3C را تشکیل می‌دهد. در سال ۱۹۶۰ خواص مغناطیسی و الکتریکی فریت بیسموت برای اولین بار توسط اسمولینسکی و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت [۲]. توجه زیاد به این ماده به دلیل دمای کوری ۱۱۰۳ کلوین و دمای نیل ۶۴۳ کلوین می‌باشد[۳و۴]. هم‌زیستی خاصیت فرومغناطیسی و فروالکتریکی در این ماده باعث گردیده که در سال‌های اخیر، توجه

بالقوه بسیار زیادی برای ساخت دستگاه‌های ذخیره اطلاعات، اسپینترونیک و سنسورهای مگنتوالکتریکی را معطوف به خود کند[٥].

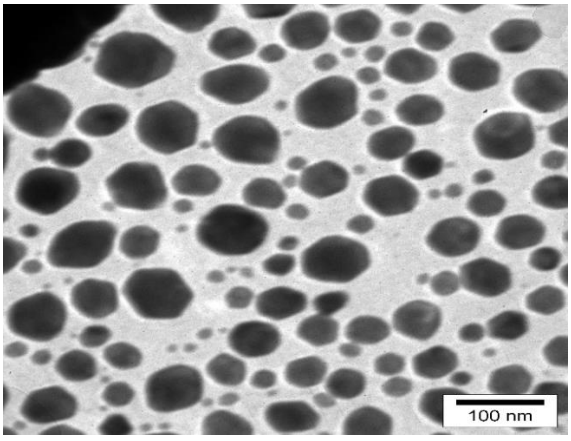
روش‌های متفاوتی برای سنتز نانوذرات فریت بیسموت وجود دارد. در این پژوهش روش سل-ژل به دلیل مزیت‌هایی که نسبت به بقیه‌ی روش‌ها دارد، به کار گرفته شده است که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به تهیه‌ی محصولاتی با خلوص بالا و بازده تولید مناسب اشاره کرد. همچنین این روش می‌تواند پایه‌ای برای تولید لایه نازک فریت بیسموت باشد.

روش انجام آزمایش

برای تهیه‌ی نانوذرات فریت بیسموت آلاییده شده با عنصر نئودیوم $\left(Bi_{1-x}Nd_xFeO_3\right)$ از فرآیند پایین به بالا سل-ژل استفاده شد. ابتدا مقادیر مناسب از نیترات بیسموت ٥ آبه ($Bi\left(NO_3\right)_3\cdot 5H_2O$)، نیترات آهن ٩ آبه ($Fe\left(NO_3\right)_3\cdot 9H_2O$) و نیترات نئودیوم ٦ آبه ($Nd\left(NO_3\right)_3\cdot 6H_2O$) با محاسبه‌ی استوکیومتری آن‌ها، اندازه-گیری شد. ٣ درصد نیترات بیسموت اضافی به منظور جبران بیسموت تبخیر شده در حین واکنش به آن‌ها اضافه گردید [٦]. سوخت‌های انتخابی سنتز، اتیلن گلیکل و متاکسی اتانول٢ می‌باشند. برای رساندن PH حلال‌ها به حدود ١/٥ مقداری استیک اسید به صورت قطره قطره در آن‌ها ریخته می‌شود. بعد از ٣٠ دقیقه هم-خوردن، نیترات بیسموت و سپس نیترات نئودیوم به محلول سوخت‌ها و استیک اسید اضافه می‌گردد و به مدت ٣٠ دقیقه به طور پیوسته هم‌زده شده و در ادامه نیترات آهن اضافه می‌شود. به محض افزودن نیترات آهن رنگ محلول به قرمز آجری و سپس قرمز تیره تغییر می‌کند. بعد از یک ساعت دمای محلول به ٧٠ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. سه ساعت پس از حرارت دادن و هم-خوردن پیوسته، ژل شفافی به دست می‌آید که بعد از چند دقیقه و در دمایی بالاتر از ٧٠ درجه رسوب زرد رنگی تشکیل می‌شود. رسوب حاصل به مدت ١٠ ساعت در دمای اتاق و سپس به منظور بخار شدن آب باقی مانده در آن تا زمانی که تمام مواد موجود در ته ظرف سیاه شود در دمای ١١٥ درجه قرار داده می‌شود. پودر به دست آمده به مدت ٢ ساعت و در دمای ٥٥٠ درجه در کوره کلسینه می‌گردد[٧]. در پایان پودرهای به دست آمده با محلول نیتریک اسید ٠/٢ مولار به منظور از بین بردن فازهای ثانویه و ناخالصی‌های موجود شست و شو داده می‌شوند[٨].

نتایج و بحث

شکل (١) تصویر ذرات سنتز شده فریت بیسموت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) را نشان می‌دهد. همان-طور که مشاهده می‌گردد، سنتز نانوذرات به روش سل-ژل باعث تشکیل ذرات همگن و با یکنواختی بالا گردیده است. میانگین ذرات سنتز شده برای نمونه خالص حدود ٤٩ نانومتر می‌باشد.



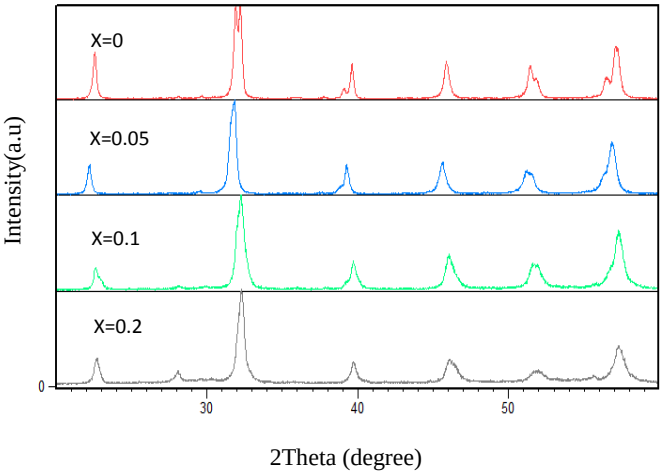
شکل١ : تصویر TEM نانوذرات $BiFeO_3$

شکل (٢) الگوهای پراش اشعه ایکس نانوذرات $\left(x=0,0.05,0.1,0.2\right)Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ با ساختار شبکه‌ی رامبوهیدرال و شماره کارت استاندارد ٢٤٩٤-٠٧١-٠١ را نشان می-دهد. اثر وجود نئودیوم را می‌توان در پیک اصلی که بین ٣٠<٢θ<٣٥ تشکیل می‌شود و به صورت تمایل برای تبدیل شدن دو دسته صفحه در نمونه‌ی خالص به یک قله مشاهده کرد. در واقع نمونه‌ی خالص $BiFeO_3$ دو پیک در $2\theta=$ ٣٢ درجه دارد. حال

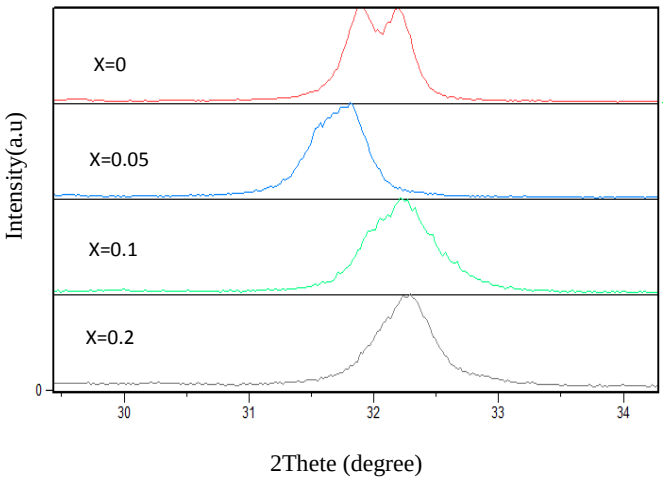
اثر نئودیوم به عنوان آلاینده در تبدیل شدن این دو پیک به یک تک پیک می‌باشد (شکل ۳). همان‌طور که در شکل پیداست با ورود نئودیوم به ساختار، موقعیت و شکل پیک‌ها تغییر پیدا کرده‌اند. جانشینی Nd در مکان Bi نانوذرات $BiFeO_3$ موجب به هم-ریختگی ساختار کریستالی می‌شود. این رفتار را می‌توان به دلیل کوچک‌تر بودن شعاع یونی نئودیوم ($۰/۹۸۳A^0$) نسبت به شعاع یونی بیسموت ($۱/۱۷A^0$) نسبت داد. اندازه‌ی تقریبی نانوبلورک‌ها به وسیله‌ی دستگاه اشعه ایکس $\left(CuK\alpha,1.4506A^0\right)$ با طول موج ۱/٥٤٠٦ آنگستروم و با استفاده از رابطه‌ی شرر محاسبه می-شود:

$$D=\frac{0/94\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (۱)$$

D اندازه‌ی متوسط نانوذرات و β پهنای قله‌ی پراش در نصف ماکزیمم برای زاویه‌ی 2θ است. با محاسبه‌ی اندازه‌ی تمام نانوذرات (خالص و آلاییده) مشخص شد که هرچه مقدار x افزایش می‌یابد اندازه‌ی ذرات کاهش می‌یابد (جدول ۱).



شکل۲ : طرح پراش اشعه ایکس برای نانوذرات $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$



شکل۳ : بزرگنمایی طرح پراش اشعه ایکس از زاویه‌ی ۳۱ تا ۳٤ درجه

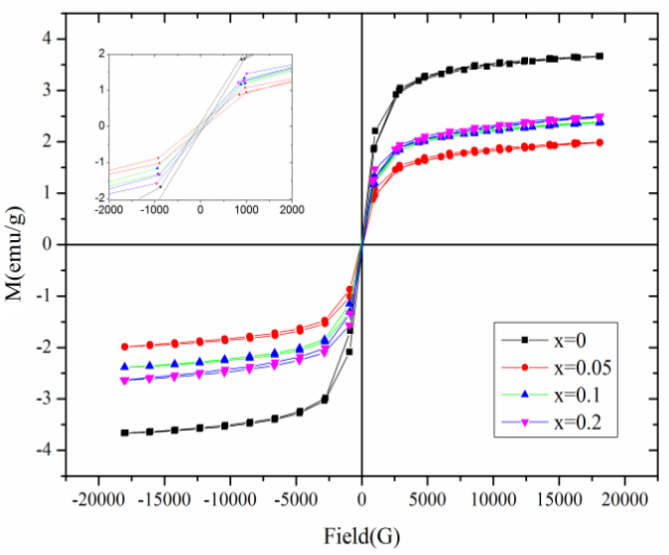
جدول۱ : متوسط اندازه‌ی نانوبلورک‌ها بر حسب میزان ناخالصی محاسبه شده توسط رابطه‌ی شرر

X	۰	۰/۰٥	۰/۱	۰/۲
متوسط اندازه بلورک(nm)	٥۰	٤٥	۳٤	۳۱

در ادامه به بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌های ساخته شده پرداختیم. در شکل (٤) نتایج اندازه‌گیری VSM نانوذرات $BNdFO$ برای $x=0,0.05,0.1,0.2$ رسم شده است. براساس نظریه‌های موجود فریت بیسموت در حالت توده پادفرومغناطیس می‌باشد[۹]. با شکسته شدن آرایش مارپیچی اسپین‌ها به دلیل ریز شدن اندازه‌ی ذرات تا کمتر از ٦۲ نانومتر (طول دوره تناوب ساختار مارپیچی اسپین‌ها) و همچنین افزایش نسبت سطح به حجم آن‌ها، نانوذرات خاصیت مغناطیسی ضعیفی از خود نشان می‌دهند[۱۰]. با ورود نئودیوم در ساختار، مغناطش اشباع و باقی مانده کاهش یافته است. علت این امر را می‌توان چنین بیان کرد که، با افزودن نئودیوم نسبت یون Fe^{2+} که خاصیت پادفرومغناطیسی دارد و نسبت یون Fe^{3+} که خاصیت فرومغناطیسی دارد تغییر می‌کند و این تغییر باعث کاهش مغناطش اشباع و باقی مانده می‌شود(جدول ۲).

جدول۲ : میزان مغناطش اشباع و مغناطش باقی ماندهی نمونههای ساخته شده

x	۰	۰/۰۵	۰/۱	۰/۲
$M_s\left(\frac{emu}{g}\right)$	۳/٦٦٦٥	۱/۹۸۷۵	۲/۳۸٦۹	۲/٥٦٥۷
$M_r\left(\frac{emu}{g}\right)$	۰/۱۱٦۳٥	۰/۰۸	۰/۰۸۳٦	۰/۰٦٤



شکل٤ : تصویر VSM نانوذرات فریت بیسموت آلاییده شده با نئودیوم

نتیجه‌گیری

نانوذرات فریت بیسموت $BiFeO_3$ آلاییده با نئودیوم در شرایط بهینه (دمای کلسینه ٥٥۰ درجه سانتیگراد و در مدت ۲ ساعت) به روش سل-ژل ساخته شدند. نتایج بررسی ساختاری تشکیل نانوذرات فریت بیسموت با گروه فضایی R_3C را تأیید کرد. با توجه به تصویر TEM نانوذرات تشکیل شده به صورت یکنواخت، همگن و چند وجهی میباشد. آنالیز این تصویر نشان از متوسط اندازه ذرات $٤٩\,nm$ دارد. حضور نئودیوم در شبکه پروسکایت باعث کاهش اندازهی ذرات و به واسطه شعاع کاتیونی کوچکتر آن نسبت به بیسموت باعث تبدیل شدن پیکها به یک پیک پهنتر شده است. مطالعات مغناطیسی نانوذرات نشان داد که نمونه سنتز شده در دمای اتاق یک فرومغناطیس ضعیف میباشد. با افزایش جانشانی نئودیوم به عنوان آلاینده میزان مغناطش اشباع و باقی مانده کاهش مییابد.

مرجعها:

[۱] Kauskik Chakrabarti, Babusona Sarkar, S.K. De;“Enhanced magnetic and dielectric behavior in co-doped BiFeO3 nanoparticles”; magnetism and magnetic materials, 381(2015) 271-277

[۲] J.F. Scott;“magnetic phases of Bismuth ferrite”; magnetism and magnetic materials, 321(2009) 1689-1691

[۳]. X.Y.Zhang, C.W.Lai, X.Zhao, D.Y.Wang and J.Y.D.ai;“synthesis and ferroelectric properties of multiferroicBiFeO_3 nanotube arrays”; Applied Physics Letters 87,143102(2005).

[۴] J. Wang, J. B. Neaton, R. Ramesh;“Expitaxial BiFeO3 multiferroic thin film heterostructures”; science vol 299, (2003), 1719-1722

[۵] Jianguo Zhao, Shijiang Liu, Weiying zhang;“Structural and magnetic properties of Er-doped BiFeO3 nanoparticles”; J Nanopart Res (2013) 15:1969

[۶] D.Wang, M.Wang, Y.Cui;“Sol-gel synthesis of Nd-doped BiFeO3 multiferroic and its characterization”; Ceramics International 41, (2015) 8768-8772

[۷] Achuta Kumar Biswal;“Synthesis and characterization of co-doped BiFeO3”; A thesis submitted in partial fulfilment of the requirement for the degree of master of science in physics, 2008-2010.

[۸] م. حاصلپور؛ «بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت $BiFeO_3$ تهیه شده به روش هم رسوبی»؛ پایان نامه کارشناسی ارشد، فیزیک اتمی ومولکولی، دانشکده فیزیک دانشگاه باهنرکرمان، ۱۳۹٤

[۹] R. Mazumder, P. Sujatha, A. Sen;“Ferromagnetism in nanoscale BiFeO3”; Applied Physics Letters91, 062510(2007).

[۱۰] Kaushik Chakrabarti, Kajari Das, Babusona Sarkar and S.K. De;“Magnetic and dielectric properties of Eu-doped BiFeO_3 nanoparticles by acetic acid-assistaed sol-gel method”; Applied Physics 110,103905(2011).