

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای
پایان نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

تاثیر آلایش عنصر واسطه نیکل بر روی خواص ساختاری و الکتریکی
BiFeO₃ فروالکتريک

نگارنده: عقيل زارع مرزى

استاتيد راهنما

دکتر مرتضى ايزدى فرد

دکتر محمد ابراهيم قاضى

بهمن ۱۳۹۵

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به

اسوه‌های زندگی، پناه مستقیم و امید بودم،

آنان که در جوارشان قلم ارام می‌گرفت، روح لطیف می‌گشت و بخت ناب زیارتشان اندیشه‌ام را زلال
می‌ساخت....

پدر و مادر عزیزم

که هرچه آموختم در کتب عشق شما آموختم و هرچه بگو شدم قطره‌ای از دریای بیکران مهربانی‌تان را توانم گفت....

و تقدیم به برادران و خواهران عزیزم

که باهم آغاز کردیم، در کنار هم آموختیم و به امید هم به آینده چشم می‌دوزیم. قلم لبریز عشق به شماست و خوشبختی‌تان
منتهای آرزویم.

سپاس‌گزاری...

سپاس خداوندگار حکیم را که با لطف بی‌کران خود، آدمی رازیور عقل آراست.

در آغاز وظیفه خود می‌دانم از زحمات بی‌دریغ اساتید راهنمای خود جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی
مشکر و قدر دانی کنم که از راهنمایی‌های ارزنده آنها در راستای پیشبرد پژوهش حاصل بهره فراوان بردم و همواره شاگرد مکتب علم و انسانیت و
نش‌والای آنها، هم‌کمال مشکر را به جای می‌آورم.

به‌چنین لازم می‌دانم از تمامی کارکنان ددانشکده فزیک مشکر صمیمانه راداشته باشم که در طول انجام این تحقیق و پایان نامه نهایت همکاری را با ما
داشتند. در آخر نیز جادارد از همه کسانی که من را در این پایان نامه یاری نموده اند خالصانه مشکر کنم. در پایان بوسه می‌زنم بر دستان خداوندگاران
مهر و مهربانی، پدر و مادر عزیزم و بعد از خدا، تائیس می‌کنم وجود مقدس شان را که در این سردترین روزگار، بهترین پشتیبان من بودند.

عقیل زارع مرزی

بهمن ۱۳۹۵

تعهد نامه

اینجانب عقیل زارع مرزی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی

شاهرود، نویسنده تاثیر آلیش عنصر واسطه نیکل بر روی خواص ساختاری و الکتریکی فروالکتریک BiFeO_3

متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده:

در این پایان نامه به مطالعه ساختاری، اپتیکی، مغناطیسی، الکتریکی و فروالکتریکی نمونه‌های فریت بیسموت خالص و نمونه‌های آلایش یافته با نیکل پرداخته می‌شود. سنتز نمونه‌ها با روش مایکروویو انجام گرفت. برای مشخصه یابی نمونه‌ها از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی نوری (UV-Vis)، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) و LCR متر استفاده شد. نمونه‌های خالص با دو دمای کلسینه $500^{\circ}C$ و $600^{\circ}C$ تهیه شدند و سپس نمونه‌ها با درصدهای مولی متفاوت (۳۰٪، ۲۰٪، ۱۰٪، ۵٪) نیکل آلاییده شدند. اندازه‌گیری‌های طیف پراش اشعه ایکس از نمونه‌ها نشان داد که نمونه‌ها دارای ساختار پروسکایتی بوده و اندازه متوسط بلورک‌ها با افزایش دمای کلسینه افزایش می‌یابد. بررسی‌های اپتیکی نمونه‌ها نشان داد که گاف نواری نمونه‌ها با افزایش دمای کلسینه کاهش می‌یابد. بررسی طیف‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های فریت بیسموت آلاییده با نیکل نشان داد که با افزایش آلایش شاهد حضور بیشتر فاز ناخالصی $Bi_{36}Fe_2O_{57}$ در نمونه‌ها خواهیم بود. بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها نشان داد که افزایش آلایش باعث افزایش گاف نواری نمونه‌ها می‌گردد. بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها نشان داد که مغناطش در نمونه فریت بیسموت خالص، به حالت اشباع نرسیده و تقریباً به طور خطی با میدان افزایش می‌یابد ولی برای نمونه‌های فریت بیسموت آلایش یافته شاهد یک رفتار فرومغناطیسی ضعیف هستیم. اندازه‌گیری‌های خواص دی‌الکتریکی نمونه‌ها با فرکانس نشان داد که ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک با آلایش کاهش می‌یابند. مقایسه منحنی‌های مقاومت الکتریکی نمونه‌ها با دما نشان می‌دهد که مقاومت الکتریکی نمونه‌ها با انجام آلایش (تا حدود ۲۰٪) کاهش و سپس بازای ۳۰٪ افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی: روش مایکروویو، خواص مغناطیسی، خواص اپتیکی، خواص دی‌الکتریکی

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه :

- ۱- "بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نانو ذرات فریت بیسموت آلاینده شده با نیکل تهیه شده " کنفرانس ماده چگال دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی تهران ۱۳ و ۱۴ بهمن ۱۳۹۵
- ۲ - "مطالعه خواص ساختاری اپتیکی نانو ذرات فریت بیسموت آلاینده شده با نیکل " بیست و چهارمین کنفرانس کانی شناسی و بلور شناسی، - دانشگاه صنعتی شاهرود ۶ و ۷ بهمن ۱۳۹۵

فهرست مطالب

فصل اول	مفاهیم و تاریخچه	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- تاریخچه	۲
۳-۱- فرومغناطیس	۳
۴-۱- دیامغناطیس	۵
۵-۱- پارامغناطیس	۶
۶-۱- پادفرومغناطیس	۷
۷-۱- فروالکترونیک	۷
۸-۱- پسماند فروالکترونیک	۷
۹-۱- مواد چندفروئیک	۸
۱۰-۱- انواع چند فروئیک	۱۰
۱۱-۱- کاربرد مواد چند فروئیک	۱۱
۱۲-۱- ساختار مغناطیسی فریت بیسموت ($BiFeO_3$)	۱۱
۱۳-۱- محدودیت کوانتومی	۱۳

۱۴-۱- اثر برشتین-موس..... ۱۴

فصل دوم مروری بر کارهای انجام شده

۱۸-۱- مقدمه..... ۱۸

۱۸-۲- مطالعات بر روی حالت حجمی $BiFeO_3(BFO)$ ۱۸

۱۸-۳- مطالعات بر روی نانو پودر $BiFeO_3(BFO)$ ۱۸

۱۹-۴- بررسی خواص مغناطیسی و اپتیکی نانو ذرات $BiFeO_3(BFO)$ ۱۹

۱۹-۵- بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی و دی الکتریکی نانو بلورهای فریت بیسموت آلاییده با نیکل..... ۲۳

۲۹-۶- بررسی اثر ناخالصی Co بر ترکیب $BiFeO_3(BFO)$ ۲۹

۳۳-۷- بررسی اثر ناخالصی Cr بر ترکیب $BiFeO_3(BFO)$ ۳۳

۳۷-۸- بررسی اثر ناخالصی La بر روی ترکیب $BiFeO_3(BFO)$ ۳۷

۴۰-۹- بررسی فریت بیسموت آلایش یافته با Mn ۴۰

۴۳-۱۰- بررسی فریت بیسموت آلایش یافته با Ni و La ۴۳

فصل سوم معرفی ابزارهای اندازه گیری و مشخصه یابی ساختاری و فزوالکتریکی

۵۰-۱-۳- مقدمه..... ۵۰

۵۰-۲-۳- میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی..... ۵۰

۵۱-۳-۳- پراش پرتو ایکس (XRD)..... ۵۱

- ۴-۳- طیف جذب اپتیکی..... ۵۶
- ۵-۳- دستگاه میکروویو..... ۵۸
- ۶-۳- دستگاه کندوپاش..... ۵۹
- ۷-۳- دستگاه پرس..... ۶۱
- ۸-۳- کوره الکتريکی..... ۶۱
- ۹-۳- مغناطيس سنج نمونه ارتعاشی..... ۶۲
- ۱۰-۳- دستگاه LCR..... ۶۳

فصل چهارم کارهای آزمایشگاهی و آنالیز داده‌های ساختاری، پسیکی، مغناطیسی و فزوالکتریکی ۶۵

- ۱-۴- مقدمه..... ۶۶
- ۲-۴- سنتز نانو ذرات و فیلم‌های نازک فریت بیسموت به روش سل-ژل..... ۶۶
- ۱-۲-۴- آماده سازی زیر لایه‌ها..... ۶۶
- ۳-۴- بررسی طیف پراش ایکس برای نمونه‌ها..... ۶۷
- ۴-۴- سنتز نانو ذرات فریت بیسموت به روش میکروویو..... ۶۸
- ۱-۴-۴- بررسی طیف پراش ایکس نمونه‌ها..... ۶۹
- ۲-۴-۴- بررسی تصاویر SEM..... ۷۳
- ۵-۴- مشخصه یابی اپتیکی نمونه‌ها..... ۷۴
- ۶-۴- سنتز نانو ذرات فریت بیسموت آلاییده شده با نیکل تهیه شده به روش میکروویو..... ۷۷
- ۱-۶-۴- بررسی طیف پراش ایکس نمونه‌ها..... ۷۷
- ۷-۴- مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌ها..... ۸۲
- ۸-۴- بررسی تصاویر SEM نمونه‌های Z_1 ، Z_2 ، Z_3 و Z_4 ۸۵

- ۴-۹- بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها.....۸۶
- ۴-۱۰- اندازه‌گیری خواص دی الکتریک.....۹۵
- ۴-۱۱- بررسی مقاومت الکتریکی نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلایش یافته با نیکل.....۹۸
- نتیجه‌گیری.....۱۰۳
- مراجع.....۱۰۹

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ منحنی $H-B$ (حلقه پسماند برای یک ماده فرومغناطیس)..... ۳
- شکل ۲-۱ چگالی ترازهای نواریهای $3d$ و $4s$ برای برخی از عناصر واسطه..... ۵
- شکل ۳-۱ طرحی از رفتار ماده پارامغناطیس در: الف) غیاب و ب) در حضور میدان مغناطیسی..... ۶
- شکل ۴-۱ نمونه‌ای از یک حلقه پسماند برای یک ماده $BiFeO_3$ فروالکترونیک..... ۸
- شکل ۵-۱ طرح واره‌ای از رابطه بین مواد چند فروئیک و مغناطوالکترونیک..... ۹
- شکل ۶-۱ اثرات متقابل بین فروالکتروسیسته (E, P) و مغناطش (M, H) ۱۰
- شکل ۷-۱ سلول واحد BFO در آرایش شش ضلعی و شبه مکعبی با گروه فضایی $R3C$ ۱۲
- شکل ۸-۱ مقایسه ترازهای انرژی..... ۱۳
- شکل ۹-۱ طرح شماتیکی از گاف نواری برشتین موس..... ۱۵
- شکل ۱-۲ طیف‌های نانو ذرات خالص $BiFeO_3$ (الف) اسید تارتاریک (ب) اسید سیتریک..... ۲۰
- شکل ۲-۲ الف) SEM ب) TEM از پودر خالص $BiFeO_3$ توسط اسید تارتاریک..... ۲۱
- شکل ۳-۲ منحنی مغناطش حلقه پسماند نانو ذرات $BiFeO_3$ ۲۲
- شکل ۴-۲ الف) طیف جذب نمونه $BiFeO_3$ ب) منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب E برای $BiFeO_3$ ۲۳
- شکل ۵-۲ طیف‌های XRD الف) $BiFe_{0.95}Ni_{0.05}O_3$ ب) $BiFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ ج) $BiFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$ ۲۴
- شکل ۶-۲ تصاویر SEM نمونه‌های آلیش یافته با نیکل..... ۲۵
- شکل ۷-۲ منحنی مغناطش اندازه‌گیری شده در دمای $300 K$ برای نمونه‌ها..... ۲۶
- شکل ۸-۲ منحنی مغناطش اندازه‌گیری شده در بازه $5 K$ برای نمونه‌ها..... ۲۷

- شکل ۲-۹ تغییرات ثابت دی‌الکتریک نسبت به دما در فرکانس‌های ۱۰ کیلوهرتز و ۱ مگاهرتز برای
- ۲۸..... نمونه‌های الف) $BiFe_{0.95}Ni_{0.05}O_3$ ، ب) $BiFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ ، ج) $BiFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$
- شکل ۲-۱۰ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه $BiFe_{1-x}Co_xO_3$
- شکل ۲-۱۱ تصاویر SEM ثبت شده از سطح و سطح مقطع نمونه‌های $BiFe_{1-x}Co_xO_3$
- شکل ۲-۱۲ طیف عبور از لایه‌ها نازک $BiFe_{1-x}Co_xO_3$
- شکل ۲-۱۳ نمودارهای $E - (\alpha hv)^2$ برای محاسبه گاف نواری فیلم‌های نازک $BiFe_{1-x}Co_xO_3$
- ۳۲..... ($x = 0/05, 0/03, 0/1$)
- شکل ۲-۱۴ حلقه پسماند برای نمونه‌ها.....
- شکل ۲-۱۵ طیف‌های XRD برای نمونه‌های $BiFeO_3$ آرایش یافته با مقادیر مختلف کروم.....
- شکل ۲-۱۶ تصاویر ثبت شده از سطح نمونه‌ها $BiFe_{1-x}Co_xO_3$
- شکل ۲-۱۷ نمودارهای $hv - (\alpha hv)^2$ برای محاسبه گاف نواری نمونه‌های خالص و آلاییده $BiFe_{1-x}Co_xO_3$
- شکل ۲-۱۸ حلقه‌های پسماند مغناطیسی برای نمونه‌های $BiFe_{1-x}Co_xO_3$
- شکل ۲-۱۹ الف) تصاویر SEM ثبت شده برای نمونه ب) الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه $BiFeO_3$ و $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$
- شکل ۲-۲۰ حلقه پسماند اندازه‌گیری شده برای نانو ذرات خالص $BiFeO_3$ و آلاییده $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$
- شکل ۲-۲۱ طیف‌های XRD ثبت شده برای نانو ذرات الف) $BiFeO_3$ ب) $Bi_{0.95}Mn_{0.5}FeO_3$
- شکل ۲-۲۲ تصاویر SEM ثبت شده برای نمونه‌های الف) $BiFeO_3$ ب) $Bi_{0.95}Mn_{0.5}FeO_3$
- شکل ۲-۲۳ نمودارهای حلقه پسماند برای نمونه‌های الف) $BiFeO_3$ ب) $Bi_{0.95}Mn_{0.5}FeO_3$
- شکل ۲-۲۴ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های $Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{0.85}Ni_{0.5}O_3$ ، $BiFe_{0.85}Ni_{0.05}O_3$ و $Bi_{0.9}LaFeO_3$
- ۴۴..... $Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{0.85}Ni_{0.5}O_3$

شکل ۲-۲۵- تصاویر SEM از نمونه‌ها الف) $BiFe_{0.85}Ni_{0.05}O_3$ (ب) $Bi_{0.9}LaFeO_3$ (ج)

- ۴۵..... $Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{0.85}Ni_{0.5}O_3$
- شکل ۲-۲۶- الف) مقدار ثابت دی الکتریک در فرکانس‌های مختلف ۴۶
- شکل ۲-۲۷- منحنی پسماند فروالکتریکی..... ۴۷
- شکل ۳-۱- الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی ۵۱
- شکل ۳-۲- یک طرح‌وار از نمونه پراش از صفحات بلوری..... ۵۲
- شکل ۳-۳- تصویری از یک دستگاه پراش پرتو X مدل *Bruker-AXS* در استفاده شده در این
پایان‌نامه برای اندازه‌گیری‌های *XRD*..... ۵۴
- شکل ۳-۴- پهن شدن قله حاصل از پراش پرتو ایکس بر اثر کرنش‌های شبکه ای در مدل
ویلیامسون-هال..... ۵۵
- شکل ۳-۶- نمونه‌ای از یک دستگاه اسپکتروفوتومتر *UV-VIS* مدل *shimadzo-1800*..... ۵۷
- شکل ۳-۷- دستگاه مایکروویو موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۵۹
- شکل ۳-۸- الف) نمونه‌ای از دستگاه کندوپاش (ب) محل قرارگیری نمونه (ج) پهنای الکتروود..... ۶۰
- شکل ۳-۹- نمونه‌ای از یک دستگاه پرس موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۶۱
- شکل ۳-۱۰- کوره الکتریکی موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۶۲
- شکل ۳-۱۱- مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (*VSM*)..... ۶۳
- شکل ۳-۱۲- تصویر *LCR* متر..... ۶۴
- شکل ۴-۱- طیف پراش اشعه ایکس برای لایه‌های نازک فریت بیسموت به روش سل-ژل ۶۷
- شکل ۴-۲- طیف پراش اشعه ایکس برای لایه نازک فریت بیسموت به روش سل-ژل ۶۸
- شکل ۴-۳- بشر حاوی محلول بی رنگ و بدون رسوب اولیه..... ۶۹

شکل ۴-۴- طیف پراش اشعه ایکس فریت بیسموت کلسینه شده در دمای $500^{\circ}C$ ۷۰

شکل ۴-۵- طیف پراش اشعه ایکس فریت بیسموت کلسینه شده در دمای $600^{\circ}C$ ۷۰

شکل ۴-۶- منحنی‌های ویلیام سون- هال برای نمونه‌های فریت بیسموت کلسینه شده در دمای

الف) برای نمونه الف ($500^{\circ}C$ BA500 ب) $600^{\circ}C$ BA600..... ۷۲

شکل ۴-۷- تصاویر SEM الف) نمونه BA500 در مقیاس‌های $1\mu m$ و $500nm$ ضمیمه شکل

الف ب) نمونه BA600 در مقیاس $1\mu m$ و $500nm$ ضمیمه شکل ب..... ۷۳

شکل ۴-۸- منحنی‌های جذب نمونه‌های فریت بیسموت کلسینه شده در دماهای $500^{\circ}C$ و

$600^{\circ}C$ طیف جذب نمونه..... ۷۵

شکل ۴-۹- گاف اپتیکی نمونه فریت بیسموت کلسینه شده در دمای $500^{\circ}C$ BA500..... ۷۵

شکل ۴-۱۰- گاف اپتیکی نمونه فریت بیسموت کلسینه شده در دمای $600^{\circ}C$ BA600..... ۷۶

شکل ۴-۱۱- طیف پراش اشعه ایکس ذرات فریت بیسموت آلاییده با نیکل 5% (Z_1)..... ۷۷

شکل ۴-۱۲- طیف پراش اشعه ایکس ذرات فریت بیسموت آلاییده با نیکل 10% (Z_2)..... ۷۸

شکل ۴-۱۳- طیف پراش اشعه ایکس ذرات فریت بیسموت آلاییده با نیکل 20% (Z_3)..... ۷۸

شکل ۴-۱۴- طیف پراش اشعه ایکس ذرات فریت بیسموت آلاییده با نیکل 20% (Z_4)..... ۷۹

شکل ۴-۱۵- منحنی‌های ویلیام سون هال برای نمونه‌های فریت بیسموت آلاییده با نیکل: الف)

نمونه Z_1 (5%)، ب) نمونه Z_2 (10%)، ج) نمونه Z_3 (20%)..... ۸۱

شکل ۴-۱۶- منحنی‌های جذب نمونه‌ها..... ۸۳

شکل ۴-۱۷- نمودارهای $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ برای نمونه‌های فریت بیسموت آلاییده با نیکل الف) نمونه

Z_1 (5%) ب) نمونه Z_2 (10%) ج) نمونه Z_3 (20%)..... ۸۴

شکل ۴-۱۸- منحنی تغییرات گاف بر حسب نمونه‌های Z_1 ، Z_2 و Z_3 (تغییرات آرایش)..... ۸۵

شکل ۴-۱۹- تصاویر SEM الف) نمونه Z_1 در مقیاس $1\mu m$ و $500nm$ ضمیمه شکل ب) نمونه

- Z_2 در مقیاس $1\mu m$ و $500nm$ ضمیمه شکل ج) نمونه Z_3 در مقیاس $1\mu m$ و $500nm$ ضمیمه
- شکل د) (نمونه Z_4 در مقیاس $1\mu m$ و $500nm$ ضمیمه شکل ۸۶
- شکل ۴-۲۰- حلقه پسماند مغناطیسی نمونه $BA600$ و برای میدان‌های کوچکتر ضمیمه ۸۸
- شکل ۴-۲۱- حلقه پسماند مغناطیسی نمونه فریت بیسموت آلئیده با نیکل Z_1 شکل ضمیمه
- برای مشاهده بهتر ناحیه غیر خطی در ناحیه میدان‌های کوچکتر رسم شده است..... ۹۰
- شکل ۴-۲۲- حلقه پسماند مغناطیسی نمونه فریت بیسموت آلئیده با نیکل Z_2 و شکل ضمیمه برای مشاهده بهتر ناحیه غیر خطی رسم شده است..... ۹۱
- شکل ۴-۲۳- حلقه پسماند مغناطیسی نمونه فریت بیسموت آلئیده با نیکل Z_3 شکل ضمیمه برای مشاهده بهتر ناحیه غیر خطی رسم شده است..... ۹۱
- شکل ۴-۲۴- حلقه پسماند مغناطیسی نمونه فریت بیسموت آلئیده با نیکل Z_4 و شکل ضمیمه برای مشاهده بهتر ناحیه غیر خطی رسم شده است..... ۹۲
- شکل ۴-۲۵- حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌های فریت بیسموت آلئیده با با درصدهای مختلف نیکل..... ۹۴
- شکل ۴-۲۶- تغییرات مغناطش اشباع بر حسب درصد آرایش نیکل..... ۹۴
- شکل ۴-۲۷- نمودار ثابت دی الکترونیک و اتلاف دی الکترونیک نمونه‌ها..... ۹۶
- شکل ۴-۲۸- منحنی مقاومت بر حسب دما نمونه خالص ۱۰۰
- شکل ۴-۲۹- منحنی مقاومت بر حسب دما نمونه Z_1 ۱۰۰
- شکل ۴-۳۰- منحنی مقاومت بر حسب دما نمونه Z_2 ۱۰۱
- شکل ۴-۳۱- منحنی مقاومت بر حسب دما نمونه Z_3 ۱۰۱
- شکل ۴-۳۲- منحنی مقاومت بر حسب دما نمونه Z_4 ۱۰۲

شکل ۳۳-۴ منحنی تغییرات مقاومت بر حسب دما نمونه‌ها..... ۱۰۲

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱- مقایسه دمای کوری و نیل مواد چندفروئیک نوع اول و دوم..... ۱۱
- جدول ۱-۲- ضخامت میانگین نمونه‌ها $BiFe_{1-x}CO_xO_3$ ($x = 0/05, 0/03, 0/1$)..... ۳۱
- جدول ۲-۲- ضخامت میانگین نمونه‌های بدست آمده از تصاویر SEM..... ۳۵
- جدول ۳-۲- مقادیر گاف نواری نمونه‌ها..... ۳۶
- جدول ۱-۴- مواد اولیه مورد استفاده شده در سنتز پودر نانوذرات فریت بیسموت..... ۶۸
- جدول ۲-۴- نتایج حاصل از داده‌های طیف پراش اشعه ایکس..... ۷۱
- جدول ۳-۴- پارامترهای محاسبه شده از طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های BA600 و BA500..... ۷۳
- جدول ۴-۴- مقادیر گاف نواری نمونه‌های فریت بیسموت کلسینه شده در دمای $500^\circ C$ و $600^\circ C$ ۷۶
- جدول ۵-۴- نتایج حاصل از طیف پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های Z_1, Z_2 و Z_3 ۸۰
- جدول ۶-۴- نتایج حاصل از تحلیل داده‌های پراش اشعه ایکس با روش ویلیامسون-هال..... ۸۲
- جدول ۷-۴- مقادیر گاف اپتیکی محاسبه شده برای نمونه‌های Z_1, Z_2 و Z_3 ۸۴
- جدول ۸-۴- شعاع یونی عناصر مربوط موجود در ترکیب $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$ ۹۰
- جدول ۹-۴- نتایج مغناطیسی نمونه‌ها..... ۹۳

فصل اول:

مفہم و تاریخچه

۱-۱ مقدمه

پیشوند "فرو" در نامگذاری مواد فرومغناطیس از این رو مطرح گردید که اولین مواد مغناطیسی ترکیباتی آهن دار (فروس)^۱ بودند به همین دلیل به این مواد فرومغناطیس گفته شد. با وجود اینکه اکثر مواد فروالکتریک و فروالاستیک ترکیبات غیر آهنی هستند ولی به دلیل شباهت ویژگی های این مواد با مواد فرومغناطیس بر پایه آهن، برای نامگذاری آنها نیز از پیشوند "فرو" استفاده شده است. اصطلاح "چند فروبی"^۲ که برای اولین بار در سال ۱۹۹۴ مورد استفاده قرار گرفت، به موادی گفته می شود که همزمان فرومغناطیس، فروالکتریک و یا فروالاستیک هستند. امروزه اغلب به موادی که دو خاصیت فروالکتریسته و فرومغناطیس (پاد فرومغناطیس) از خود نشان دهند، مواد چند فرژیکی گفته می شود. این پدیده ها یعنی فروالکتریسته و فرومغناطیس، از این واقعیت ناشی می شوند که الکترون ها به طور همزمان دارای بار الکتریکی و اسپین می باشند، مواد چندفروئی کاربردهای زیادی دارند [۱ و ۲].

۲-۱ تاریخچه

بررسی تجربی خواص مغناطیسی و الکتریکی فریت بیسموت ($BiFeO_3$) برای اولین بار در سال ۱۹۶۰ میلادی توسط اسمولینسکی و همکارانش انجام شد [۳]، اما به دلیل مشکلاتی از قبیل مقاومت ویژه کم و نشت جریان، استفاده از آن در صنایع امکان پذیر نبود. طی سال های ۱۹۶۰ تا ۲۰۰۰ میلادی مطالعات پراکنده ای برای بهبود خواص فریت بیسموت انجام شد. در سال ۲۰۰۳ با مشاهده خواص غیر منتظره الکتریکی و مغناطیسی لایه های نازک $BiFeO_3$ ، دور جدیدی از مطالعات نظری و تجربی روی این ترکیب آغاز شد [۴]. در دهه های اخیر به دلیل سمی بودن سرب و لذا نیاز به یافتن جایگزین مناسبی برای ترکیبات بر پایه سرب مثل $BiFeO_3$ ، مطالعات نظری و تجربی ترکیبات فروالکتریک بر پایه بیسموت به ویژه فریت بیسموت به عنوان فروالکتریک های عاری از سرب اهمیت زیادی پیدا

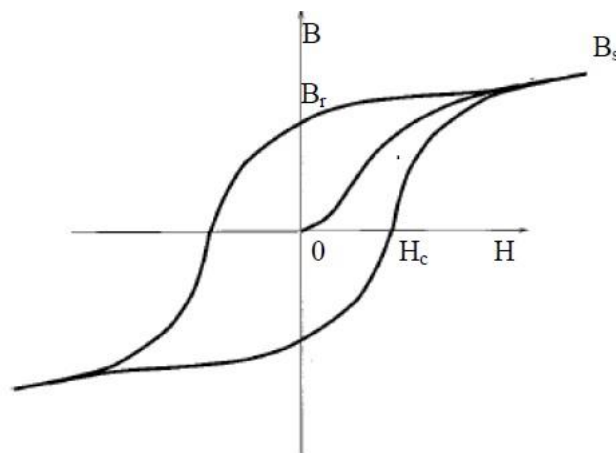
¹ Ferrous

² Multiferroic

کرده است. تاکنون مطالعات زیادی روی ساختار و خواص نوع حجمی این ماده انجام شده است. اثر اندازه ذرات نیز بر خواص $BiFeO_3$ توسط محققین مختلف بررسی شده است [۵]. در این مطالعات نشان داده شده است که اندازه ذره یکی از فاکتورهای کنترل کننده خواص این فریت از جمله خواص مغناطیسی است. با وجود اینکه $BiFeO_3$ فروالکتریک است اما بدلیل پایین بودن مقاومت ویژه آن، افزایش میدان اعمالی به آن موجب ایجاد جریان نشتی گردیده و بنابراین منحنی پسماند فروالکتریکی آن به اشباع نمی رسد [۶].

۳-۱ فرومغناطیس^۱

فرومغناطیسها دسته‌ای از موادی هستند که دارای یک گشتاور مغناطیسی خالص غیر صفر در غیاب میدان مغناطیسی می‌باشند. این مواد در دمای کوری^۲ (T_c) به حالت پارامغناطیس تبدیل می‌شوند. خاصیت فرومغناطیسی ماده با اندازه‌گیری نمودار پسماند آن بررسی می‌شود، شکل (۱-۱). در منحنی پسماند B_s القای مغناطیسی اشباع^۳ و B_r القای باقی‌مانده^۴ و H_c وادرندهگی^۵ نامیده می‌شود.



شکل ۱-۱: منحنی $B-H$ (حلقه پسماند برای یک ماده فرومغناطیس).

¹ Ferromagnetism

² Curie

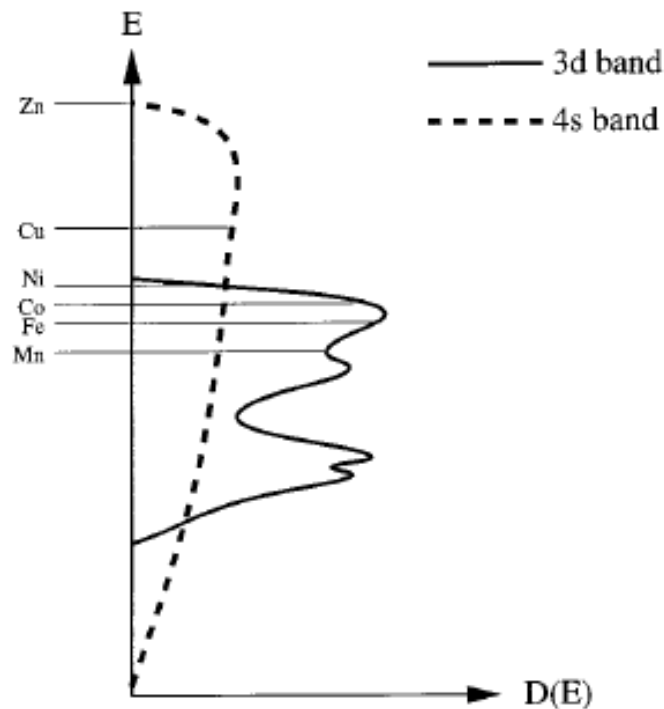
³ Saturation

⁴ Residual

⁵ Coercive

خصوصیات مواد فرومغناطیسی به طور قابل توجهی به شکل حلقه پسماند آنها بستگی دارد. از این مواد می‌توان برای ساخت قطعات ذخیره‌سازی داده‌ها استفاده نمود [۷]. خاصیت فرومغناطیسی در مواد مغناطیسی با توجه به نظریه استونر، ناشی از برهم‌کنش اربیتال‌های $3d$ و $4s$ می‌باشد [۸]. همان‌گونه که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است نوارهای $3d$ و $4s$ از لحاظ انرژی با یکدیگر همپوشانی دارند. چگالی ترازهای $3d$ از چگالی ترازهای $4s$ بیشتر است زیرا تعداد ۵ تراز $3d$ به ازای هر اتم (با ظرفیت ۱۰ الکترون) وجود داشته، در حالی که تنها یک تراز $4s$ (با ظرفیت دو الکترون) وجود دارد. مساحت زیر منحنی چگالی حالت‌ها ($D(E)$) برابر تعداد ترازهای موجود مجاز در نوار می‌باشد. منحنی $D(E)$ چگالی ترازهای در دسترس را نشان می‌دهند. میزان اشغال شدن این ترازها توسط الکترون‌ها به تعداد الکترون‌های موجود در اتم بستگی دارد.

نیکل در حالت جامد یا به صورت اتم آزاد دارای ۱۰ الکترون ($3d + 4s$) است، و مشاهدات مغناطیسی نشان می‌دهد که $9/4$ الکترون‌ها در نوار $3d$ و $0/6$ در نوار $4s$ هستند (توزیع متناظر در حالت اتم آزاد به ترتیب برابر ۸ و ۲ می‌باشد). پس تراز فرمی (بالاترین تراز پر حالت پایه) نیکل درست زیر قله ناحیه $3d$ کشیده می‌شود. مس یک الکترون بیشتر داشته و در نتیجه ناحیه $3d$ آن کاملاً پر و ناحیه $4s$ آن نیمه پر است. در عنصر روی هر دو ناحیه کاملاً پر می‌باشند. ترازهای انرژی پر شده نمی‌توانند سهمی در گشتاور مغناطیسی داشته باشند چرا که دو الکترون در هر تراز اسپین مخالف داشته و در نتیجه یکدیگر را خنثی می‌کنند. خاصیت فرومغناطیسی عناصر Fe ، CO و Ni ناشی از عدم موازنه اسپین در نوار است.



شکل ۱-۲: چگالی ترازهای نوارهای $3d$ و $4s$ برای برخی از عناصر واسطه [۷].

۴-۱ دیامغناطیس^۱

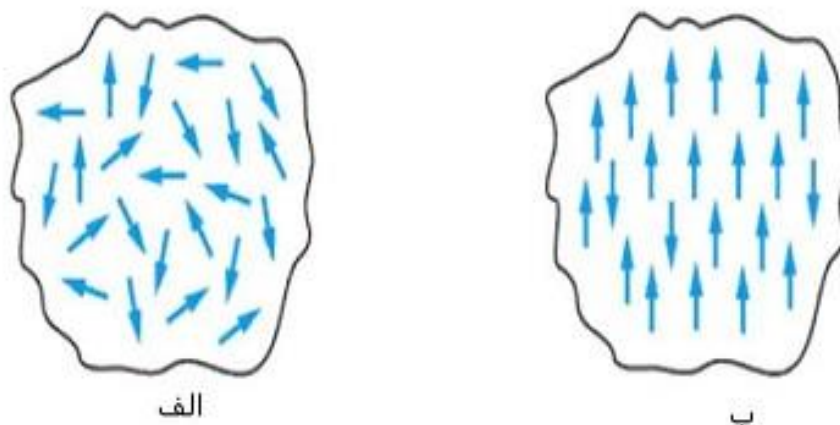
فاراده در سال ۱۸۴۶ میلادی طی مطالعات فراوان موفق به کشف این نوع از مواد مغناطیسی گردید و این مواد را که در مقابل آهنربا دفع می‌شدند، دیامغناطیس نامید. دیا مغناطیس حاصل عمل قانون لنز در مقیاس اتمی است. در اثر اعمال میدان مغناطیسی، جریان‌های الکترونی در هر اتم به نحوی تغییر می‌کنند که به ضعیف شدن اثر میدان کمک می‌کنند.

با فهمیدن و استفاده از حرکت الکترونی درون خود اتم‌ها می‌توان پذیرفتاری دیا مغناطیسی مجموعه-ای از اتم‌ها را محاسبه کرد. فرض می‌کنیم که هر الکترون بر روی نوعی مدار به دور هسته اتمی خود گردش کند. مکانیک کوانتومی به ما یاد می‌دهد که هر چند این تصویر به‌طور تقریبی درست است اما الکترون‌ها در مدارهای مشخصی نمی‌گردند. برای حل دقیق این مسئله بایستی از معادله شرودینگر برای الکترون اتم در میدان مغناطیسی استفاده نمود [۹].

^۱ Diamagnetic

۵-۱ پارامغناطیس^۱

برخلاف اتم‌هایی که به علت پوسته‌ی الکترونی پر دارای گشتاور اسپینی و مداری صفر هستند، موادی وجود دارند که در عدم حضور میدان خارجی نیز دارای گشتاور مغناطیسی غیر صفر هستند. این مواد در حضور میدان خارجی به گونه‌ای رفتار می‌کنند که گشتاور مغناطیسی آنها تمایل به هم‌سو شدن با میدان مغناطیسی خارجی را دارد. این تمایل به هم‌سو شدن منجر به خاصیت پارامغناطیسی می‌شود. شکل ۳-۱ طرح‌واره‌ای از رفتار ماده پارامغناطیس در حضور و غیاب میدان مغناطیسی را نشان می‌دهد [۹].



شکل ۳-۱: طرحی از رفتار ماده پارامغناطیس در: الف) غیاب و ب) در حضور میدان مغناطیسی [۹].

۶-۱ پادفرومغناطیس^۲

پادفرومغناطیس‌ها کمترین سطح انرژی را دارند زیرا دو قطبی‌های مجاور در آنها پادموازی هستند. در یک ماده‌ی پادفرومغناطیس، هر شبکه به دو زیر شبکه تقسیم می‌شود که در هر یک از آنها گشتاورها از نظر تعداد یکسان اما از نظر جهت مخالف هم می‌باشند و لذا اثر یکدیگر را در غیاب میدان خنثی می‌کنند به گونه‌ای که مغناطش کل صفر می‌شود. پذیرفتاری مغناطیسی برای این مواد با

¹ Paramagnetics

² Antiferromagnetic

افزایش دما کاهش می‌یابد و تا دمای نیل^۱ (T_N) که دمای بحرانی است با دما تغییر می‌کند و در دماهای بالاتر از آن رفتار این مواد شبیه مواد پارامغناطیس می‌شود [۱۰].

۷-۱ فروالکتریک^۲

مواد فروالکتریک موادی هستند که با اعمال یک میدان الکتریکی دچار تغییر در قطبش خودبه‌خودی (P) می‌شوند. این مواد تحت یک انتقال فاز در دماهای بالاتر به یک ماده پارالکتریک تبدیل می‌شوند. خواص مواد فروالکتریک را می‌توان همانند مواد فرومغناطیس با اندازه‌گیری حلقه پسماند آنها ($P-E$) بررسی نمود. همه مواد فروالکتریک، پیزوالکتریک نیز هستند [۱۱].

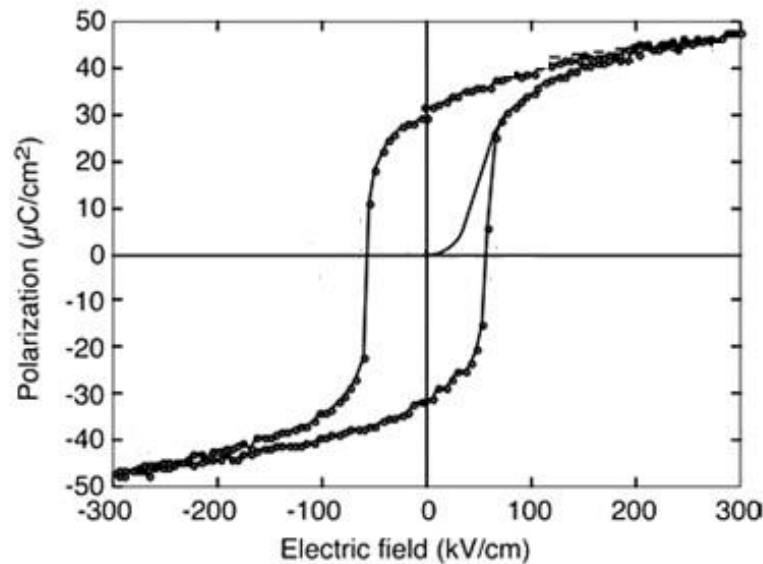
۱-۸ پسماند فروالکتریک

فروالکتریسته برای اولین بار در سال ۱۹۲۱ مشاهده شد. در این سال ولاسکی دریافت که در نمک راشل رابطه بین قطبش دی الکتریک و میدان الکتریکی غیر خطی است و برای این ماده یک حلقه پسماند مشابه با حلقه پسماند که در مواد فرومغناطیس وجود دارد، مشاهده می‌گردد (شکل ۴-۱). حلقه پسماند زمانی که دمای ماده فروالکتریک از یک مقدار معینی فراتر رود، ناپدید می‌شود، که این دما، دمای کوری نامیده می‌شود. با عبور از این دما رابطه قطبش و میدان الکتریکی به شکل خط راست خواهد بود. یک ماده فروالکتریک به عنوان ماده‌ای که در سرتاسر یک گستره دمایی معین دارای فاز فروالکتریک است نیز تعریف می‌شود. در میان مواد، ساختارهای بلوری از اهمیت خاصی برخوردارند. بلورها ممکن است براساس تقارنشان به ۳۲ گروه تقسیم شوند. از این ۳۲ گروه ۲۰ دسته هیچ مرکز تقارنی ندارند و ۱۲ دسته مابقی که دارای مرکز تقارن هستند، بلورهای پیزوالکتریک نامیده می‌شوند. ۱۰ دسته از بلورهای پیزوالکتریک دارای محور یکتای قطبی می‌باشند که به پیروالکتریک معروفند. این بلورها یک قطبش دی الکتریک خودبه‌خودی (ممان دوقطبی) غیر صفر دارند. بلورهای

¹ Neil

² Ferroelectric

فروالکتریک، بلورهای پیروالکتریک هستند که در آنها قطبش می‌تواند با اعمال یک میدان الکتریکی معکوس شود [۱۲ و ۱۳].

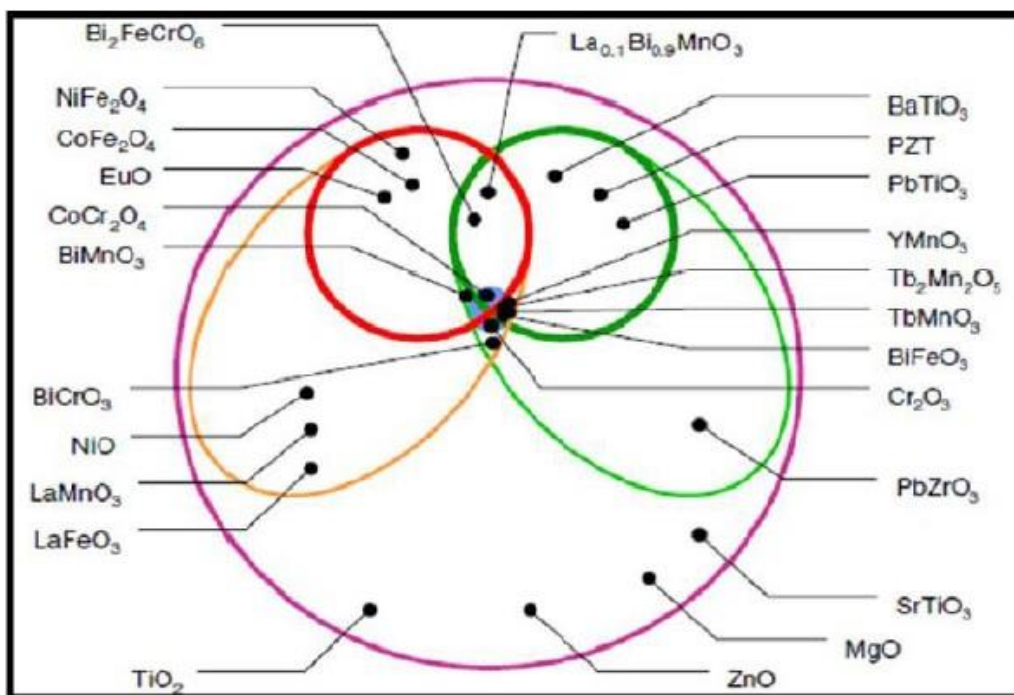


شکل ۱-۴: نمونه‌ای از یک حلقه پسماند نوعی برای یک ماده فروالکتریک.

۹-۱ مواد چند فروئی

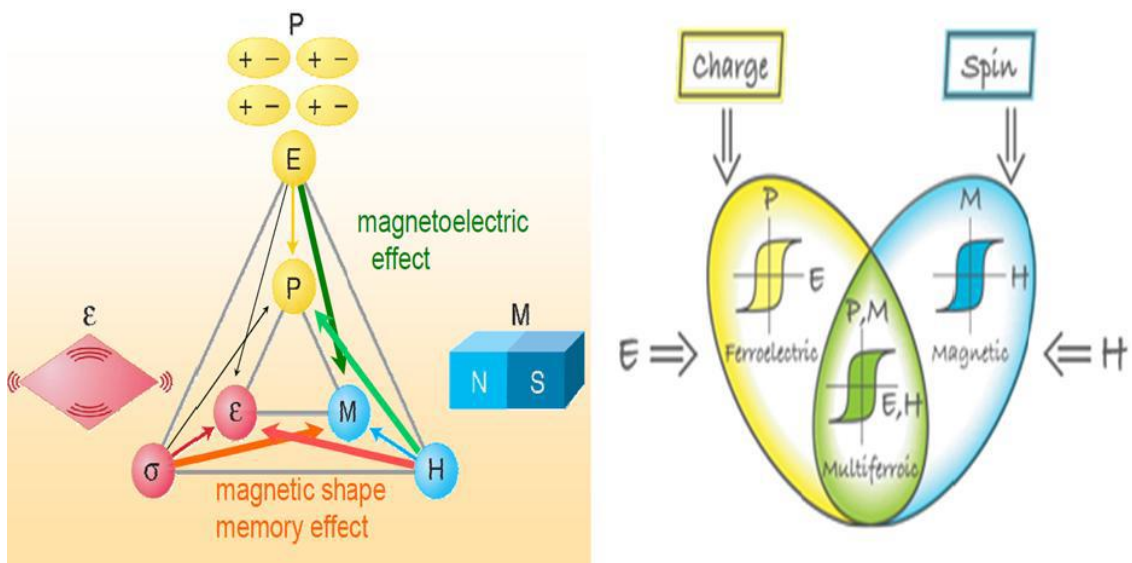
اثر مگنتو الکتریک برای اولین بار در سال ۱۸۹۴ میلادی توسط پیر کوری معرفی شد [۱۴]. اما اصطلاح مغناطو الکتریک برای اولین بار توسط دبای ابداع شد [۱۵]. شرح این آثار در سال ۱۹۵۹ میلادی توسط لاندو لیفشیتز آغاز گردید [۱۶]. از این رو، موادی که به طور همزمان دو یا چند خاصیت فروئی دارند چند فروئی نامیده می‌شوند [۱۷]. اثر بررسی مواد چند فروئی یک موضوع جالب برای پژوهشگران از چهار دهه ی گذشته بوده است. یک ارائه‌ی شماتیک از مفهوم چند فروئیک و مواد مگنتو الکتریک در شکل ۱-۵ نشان داده شده است. منطقه‌ی آبی به ترتیب نشان دهنده‌ی مواد چند فروئیک است که تقریباً هر محدوده‌ی وسیعی را از نظر مغناطیسی، فروالاستیسیته، یا قطبش الکتریکی خود به خودی را شامل می‌شوند. فرومغناطیس (قرمز) و فروالکتریک (سبز تیره) به زیر مجموعه‌ی هایی از مواد که شامل مغناطش (نارنجی) و قطبش (سبز روشن) هستند، تقسیم می‌شود. منطقه‌ی دارای هم پوشانی ناشی از تلاقی منطقه فروالکتریکی و فرومغناطیسی نشان دهنده‌ی منطقه مواد

چندفروئی است [۱۸]. مشاهده‌ی اثر مگنتوالکتریک برای اولین بار در پاد فرومغناطیس Cr_2O_3 موفقیت قابل توجهی بود [۱۹] و محققان را برانگیخت تا به کشف و آمیختن اثرات مگنتوالکتریک در بسیاری از موارد دیگر بپردازند [۱۹ و ۲۰]. تعدادی از مواد مهم که اثر مگنتوالکتریک را نشان دادند شامل $LuFe_2O_4$ و $BiMnO_3$ و $BiFeO_3$ می‌باشند [۲۱ و ۲۲].



شکل ۱-۵: طرح واره‌ای از رابطه بین مواد چند فروئی و مغناطوالکتریک [۱۸].

براساس منشاء جفت شدگی در مواد ذکر شده، چندفروئی‌ها به نوع اول یا نوع دوم طبقه بندی می‌شوند. در شکل ۱-۶ رابطه‌ی بین فروالکتریسیته (P, E) ، مغناطش (M, H) و فروالاستیسیته و جفت شدگی و اتصال بین چندفروئی نشان داده شده است [۲۳].



شکل ۱-۶ اثرات متقابل بین فروالکتریسیته (E, P) و مغناطش (M, H) [۲۳].

۱-۱۰ انواع چند فروئی ها

با توجه به منشا فروالکتریسیته، طبقه بندی چندفروئی ها انجام می شود. در چند فروئی نوع اول، مغناطش و فروالکتریسیته منشا متفاوتی داشته و هر یک به شکل مستقل از دیگری رخ می دهند اگر چه در بین آنها جفت شدگی و اتصال مشابه و یکسانی وجود دارد. معمولا دمای بحرانی برای فروالکتریک و مغناطیس بالاتر از دمای اتاق است اما جفت شدگی مگنتوالکتریک بین مغناطیس و فروالکتریک نسبتاً ضعیف است. [۱۸ و ۲۴]. اغلب در ترکیبات شامل فلزات واسطه یونها آرایشی از قطبها را در داخل سیستم فروالکتریسیته ایجاد می کنند. وجود یون مغناطیسی منجر به جفت شدگی بین مغناطیس و فروالکتریک می شود. پدیدهی جفت شدگی در ترکیب $LuFe_2O_4$ گزارش شده است که یک رفتار فروالکتریسیته در دمای بالا تر از 330 K و یک رفتار چندفروئی در زیردمای 240 K نشان می دهد [۲۵]. چندفروئی ها نوع دوم موادی هستند که خاصیت مغناطیسی منشا فروالکتریسیته است و از این رو منجر به جفت شدگی قوی مگنتوالکتریک بین مغناطیس و

فروالکتريسيته مي شود. قطبش در چندفروئيک نوع دوم در مقايسه با مواد چندفروئيک نوع اول کمتر مي باشد [۲۶].

۱-۱ کاربرد مواد چند فروئي

صنعت ذخيره سازي داده ها به شدت به مواد فرومغناطيس وابسته مي باشد، بنابراین مواد چند فروئي با در اختيار داشتن همزمان دو يا چند از ويژگي چند فروئي، مواد جديدي براي طراحي چنين ادواتي مي باشند. در ميان مواد چندفروئي که در جدول ۱-۱ آمده است $BiFeO_3$ (BFO) تنها چندفروئي مي باشد که دماي کوري و دماي نييل آن بالاتر از دماي محيط است. در سال هاي اخير اين ترکيب توجه زيادي را به خود جلب کرده است [۲۷].

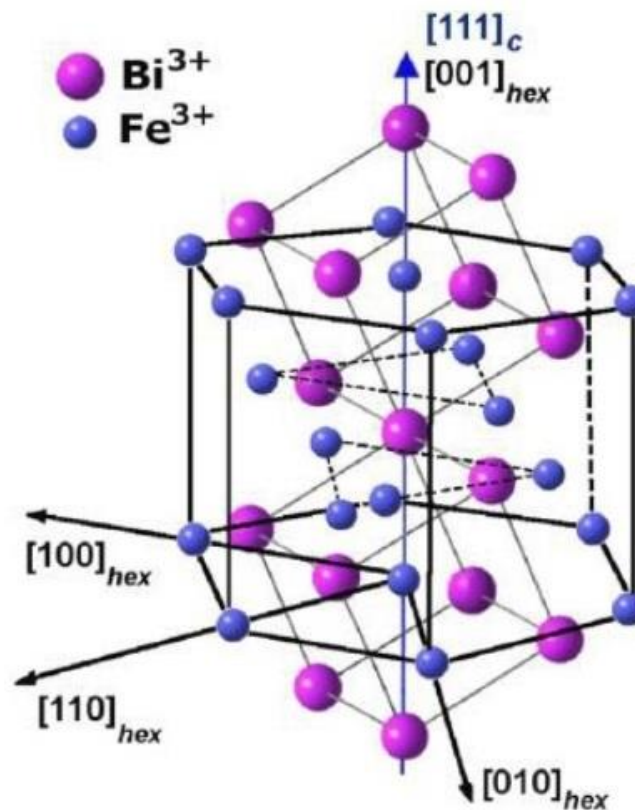
جدول ۱-۱: مقايسه دماي کوري و نييل مواد چند فروئيک نوع اول و دوم

مواد چند فروئيک		دماي نييل $T_N (K)$	دماي کوري $T_C (K)$
نوع اول	$LuFe_2O_4$ [۲۸]	۲۳۰	۳۴۰
	$BiMnO_3$ [۲۹]	۱۰۵	۷۵۰
	$BiFeO_3$ [۲۹]	۶۵۳	۱۰۸۳
نوع دوم	$HoMnO_3$ [۳۰]	۷۶	۸۷۵
	$TbMnO_3$ [۲۵]	۴۱	۲۸
	$TbMn_2O_5$ [۳۱]	۳۴	۳۸

۱۲-۱ ساختار مغناطيسي فريت بيسموت ($BiFeO_3$)

فريت بيسموت (BFO) يک اکسيد متعلق به خانواده پروسکاييت با فرمول کلی ABO_3 است که در آن A مي تواند يک عنصر يک، دو و سه ظرفيتي و نيز B مي تواند يک عنصر سه، چهار و پنج

ظرفیتی باشد). در BFO ، بیسموت سه ظرفیتی و آهن سه ظرفیتی بوده که با شش بار منفی از سه اتم اکسیژن موازنه می‌شوند (شکل ۱-۷) [۳۲]. فریت بیسموت دارای ساختار پروسکایت (رومبوهدرال) با گروه فضایی $R3C$ می‌باشد [۲۹]. ساختار رومبوهدرال BFO با اجسام شش ضلعی هگزاگونال قابل مقایسه می‌باشد و فرمول واحد BFO در داخل شبکه دارای $a_h = 5.58 \text{ \AA}$ و $c_h = 6.94 \text{ \AA}$ است که محور C شش گوشه به موازات قطر مکعب پروسکایت می‌باشد (به عنوان مثال $[001]_{hex} // [111]_{pseudo}$) [۳۳ و ۳۴]. در شکل ۱-۱۰ سلول واحدی فریت بیسموت در آرایش شش گوشه و شبه مکعبی با گروه فضایی $R3C$ را نشان می‌دهد.



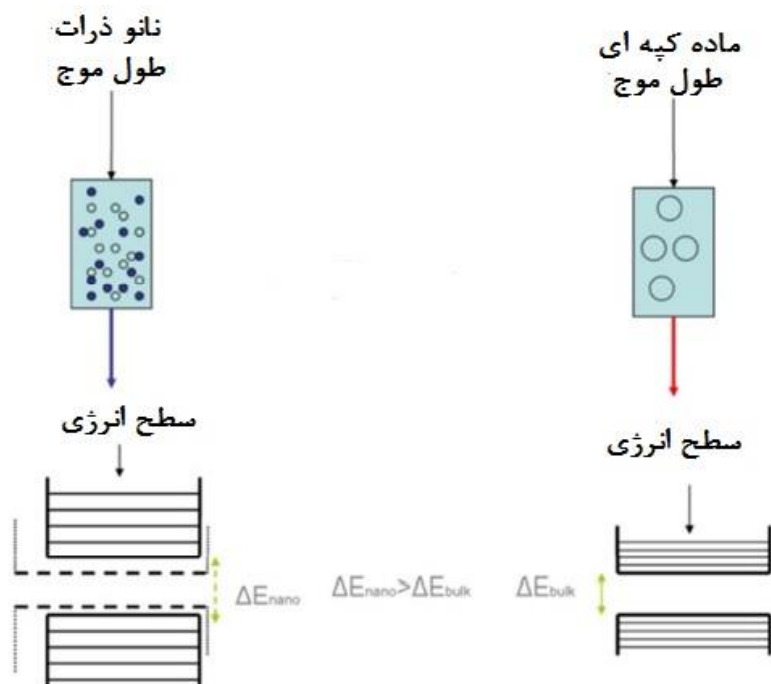
شکل ۱-۷: سلول واحد BFO در آرایش شش ضلعی و شبه مکعبی با گروه فضایی $R3C$

سلول واحد پروسکایت دارای پارامتر شبکه $a_{rh} = 3.965 \text{ \AA}$ با زاویه‌ی رومبوهدرال از $89.3^\circ - 89.4^\circ$ است. در نتیجه در دمای اتاق در امتداد $[111]_{pseudo}$ دارای قطبش فروالکتریک است [۳۵ و ۳۶]. در این ساختار اتم‌های بیسموت در گوشه‌های مکعب و اتم‌های آهن در مرکز آن قرار

دارند. در این ترکیب اتم‌های بیسموت عهده دار خواص فروالکتیری و اتم‌های آهن عهده دار خواص مغناطیسی می‌باشند.

۱-۱۳- محدودیت کوانتومی

اثر محدودیت کوانتومی در مواد هنگامی قابل مشاهده است که ابعاد ذرات تشکیل دهنده آنها با اندازه طول موج دوبروی^۱ وابسته به الکترون‌ها قابل مقایسه باشد، در این صورت خواص اپتیکی و الکتریکی این مواد تفاوت اساسی نسبت به حالت کپه‌ای آنها دارند [۳۷]. با کاهش ابعاد، نوعاً^۱ در مقیاس کوچکتر از ۵۰ نانومتر، طیف انرژی پیوسته تبدیل به ترازهای گسسته انرژی شده و در نتیجه گاف نواری که وابسته به ابعاد اندازه ذره در این حالت می‌باشد نسبت به گاف نواری ماده کپه‌ای افزایش می‌یابد (شکل ۱-۸). بدین ترتیب کاهش ابعاد ذرات منجر به تغییر طول موج جذبی (و یا گسیلی) به سوی طول موج‌های کوتاهتر (انتقال به سوی آبی) می‌گردد.



شکل ۱-۸: مقایسه ترازهای انرژی بین دو لبه نواری مواد در حالت‌های کپه‌ای و نانو ذرات ناشی از اثر محدودیت

کوانتومی [۳۷].

^۱ DeBroglie – wavelength

۱-۱۴- اثر برشتین-موس^۱

تراکم حامل‌های آزاد علاوه بر رسانندگی، می‌تواند بزرگی گاف نواری مواد نیمرسانا را تغییر دهد. با افزوده شدن الکترون‌های آزاد به ساختار مواد نیمرسانا، چگالی حالت‌ها نزدیک لبه‌ی رسانش^۲ (E_c) توسط این الکترون‌ها اشغال می‌شود. بنابراین الکترون‌هایی که از نوار ظرفیت^۳ (ν_B) به نوار رسانش برانگیخته می‌شوند، بدلیل جابجایی لبه جذب به انرژی بیشتری نیاز دارند که این به معنی افزایش گاف نواری ماده است در این موقعیت تراز فرمی (E_f) به درون نوار رسانش جابجا می‌شود. این تغییر در بزرگی گاف نواری، دلیل جابجایی لبه جذب به سمت انرژی‌های بیشتر به نام اثر برشتین-موس معروف است که توسط رابطه (۱-۱) بر حسب تراکم الکترونی ماده (n) و یا توسط رابطه (۲-۱) بر حسب تراز فرمی معرفی می‌شود

$$E_g - E_{go} = \frac{h}{4\pi m_{vc}} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad (1-1)$$

$$E_{gb-m} = E_{go} + (E_f - E_c) \quad (2-1)$$

با تراکم الکترونی ماده در ارتباط است [۳۸]. در این رابطه E_{go} گاف نواری ماده در غیاب الکترون‌های آزاد، E_g گاف نواری بعد از اضافه شدن الکترون‌های آزاد و m_{vc} جرم نسبی حامل‌ها از رابطه‌ی (۳-۱) بدست می‌آید

$$\frac{1}{m_{vc}} = \frac{1}{m_v} + \frac{1}{m_c} \quad (3-1)$$

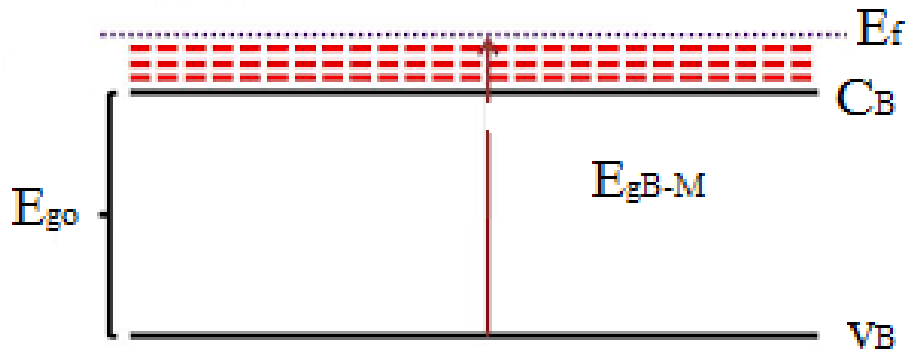
در این رابطه m_v و m_c به ترتیب جرم موثر الکترون در نوار ظرفیت و رسانش می‌باشد. از آنجا که بزرگی گاف نواری به تراکم حامل‌های آزاد بستگی دارد، می‌توان لبه‌ی جذب را با تغییر تراکم حامل‌ها

¹ *Burstein – mosseffect*

² *conductionband*

³ *Valenceband*

(مثلا با اضافه کردن ناخالصی) جابجا نمود. طبق رابطه ی (۱-۱) با افزایش تراکم حامل ها، لبه ی جذب به سمت طول موج های کوتاهتر جابجا می شود که به آن جابجایی آبی^۱ می گویند.



شکل ۱-۹: طرح شماتیکی از افزایش گاف نواری ماده ی نیمرسانا با افزایش تراکم حامل ها [۳۹].

^۱ Blueshift

فصل دوم

مروری بر کارهای انجام شده

۱-۲ مقدمه

$BiFeO_3$ (BFO)، که دارای ساختار پروسکایتی است توجه زیادی را در بین چندفروئی‌ها به خود جلب کرده است. برای اولین بار یک مطالعه کلی در مورد خاصیت مگنتوالکتریک توسط اشمید^۱ در سال ۱۹۹۴ انجام شد [۴۰]. BFO تنها گزینه برای یک ماده تک فاز مناسب با خاصیت مگنتوالکتریک می‌باشد، و تنها ترکیبی است که در دمای اتاق همزیستی با فروالکتریک و پادفرومغناطیس دارد [۲۷].

۲-۲ مطالعات بر روی حالت حجمی $BiFeO_3$

چند فروئی‌ها به دلیل ویژگی‌هایش، در زمینه دستگاه‌های کاربردی و فیزیک جدید مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. پروسکایت BFO برای اولین بار در سال ۱۹۵۰ توسط روین و همکارانش کشف شد [۴۱]. مطالعات بسیاری در آن زمان به‌روی مفاهیمی مانند مغناطوالکتریک که مهم بودند انجام شد [۴۲]. بعد از آن اسمالنسکی در سال ۱۹۵۹ سنتز $BiFeO_3$ را با توجه به حضور فازهای ثانویه ناخواسته انجام داد [۴۳]. با این حال، آشناباخ در سال ۱۹۶۷ موفق به تولید $BiFeO_3$ تک فاز به‌وسیله شستشو با استفاده از اسید نیتریک شد [۴۴]. در سال ۱۹۹۰ کوبل و اسمید با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس مقدار تک‌تک فازهای $BiFeO_3$ را مورد بررسی قرار دادند [۴۲]. در طول چند سال گذشته تلاش‌های گسترده‌ای برای رسیدن به هر دو قطبش فروالکتریک و فرومغناطیس انجام شد. محققان برای بهبود خواص $BiFeO_3$ کار قابل توجهی در روش‌های سنتز و ریزساختاری انجام دادند [۴۵]. گزارش شده است که جایگزینی عناصر خاکی کمیاب (La, Pr, Nd, Gd) فازهای ثانویه را حذف و منجر به بهبود خواص فروالکتریک و مغناطیسی شد [۴۶ و ۴۷].

۳-۲ مطالعات بر روی نانوپودر $BiFeO_3$

مطالعات در اوایل بر روی حالت حجمی انجام شد، و جایگزین کردن عناصر واسطه به‌جای Bi^{3+}, Fe^{3+} سبب افزایش خواص الکتریکی و مغناطیسی در آن شد. با این حال عملی کردن آن با

¹ Schmid

مشکل همراه بود و این نیز باعث شد تا پژوهشگران با روش سل-ژل به سنتز نانو ذرات بپردازند. کیم^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۵ موفق به سنتز نانوپودر *BFO* با اندازه ذرات 200 nm ، ساختار رومبهدرال و ثابت دی الکتریک ۱۵ در فرکانس 105 Hz شد [۴۸]. یارک^۲ و همکارانش در سال ۲۰۰۷ نشان دادند که همبستگی قوی بین اندازه ذرات و خواص مغناطیسی نانو ذرات وجود دارد [۴۹]. همچنین وانگ^۳ و همکارانش تشکیل نانو ذرات *BiFeO₃* (*BFO*) مورد بررسی قرار دادند [۵۰]. پودر تک فاز *BiFeO₃* با دمای کلیسینه بین ۴۵۰ تا ۶۵۰ درجه سلیوس یک فرومغناطیس ضعیف را از خود نشان می دهد [۵۱]. گونزالس^۴ و همکاران در سال ۲۰۰۹ سه شیوه مختلف را برای سنتز این ترکیب بیان کردند الف) گرمایی معمولی ب) حالت جامد مایکروویو ج) ترکیبی از هر دو [۵۲].

۴-۲ بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانو ذرات *BiFeO₃*

وانگ و همکاران [۵۳] خواص مغناطیسی و اپتیکی نانو ذرات *BiFeO₃* خالص تهیه شده به روش سل-ژل را مورد بررسی قرار دادند. این نمونه با استفاده از مخلوطی از $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ، $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ با نسبت های عنصری مناسب به طور جداگانه در اسید نیتریک (HNO_3) رقیق حل شد و سپس در یک ظرف مخلوط شدند. در ادامه اسید تارتاریک ($C_4H_6O_6$) و یا اتیلن گلیکول ($HOCH_2CH_2OH$) برای شفاف شدن محلول پی در پی به محلول اضافه شد و در دمای $500^\circ C$ عملیات کلسینه صورت گرفت.

طیف های پراش اشعه ایکس (*XRD*) نانو ذرات خالص *BiFeO₃* در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. نمونه خالص دارای فاز رومبهدرال بوده و ثابت های شبکه این نمونه $a = 5/57\text{ \AA}$ و $c = 6/93\text{ \AA}$ بدست آمد.

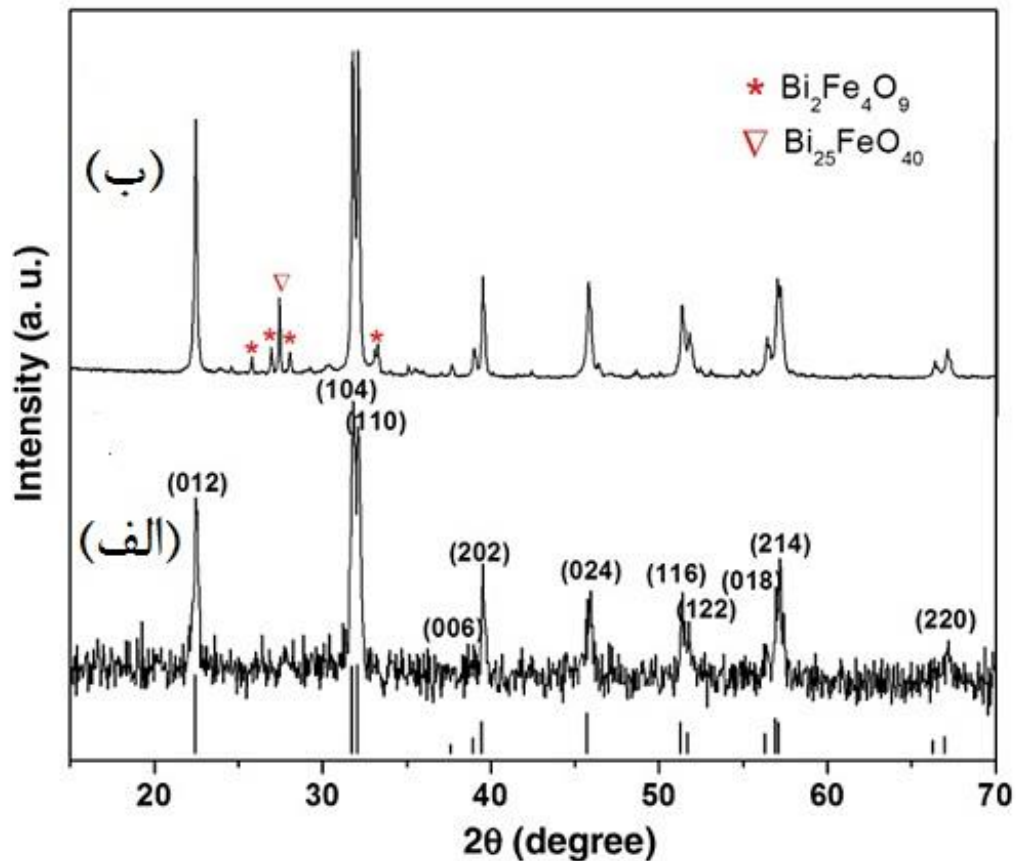
¹ Kim

² York

³ Wang

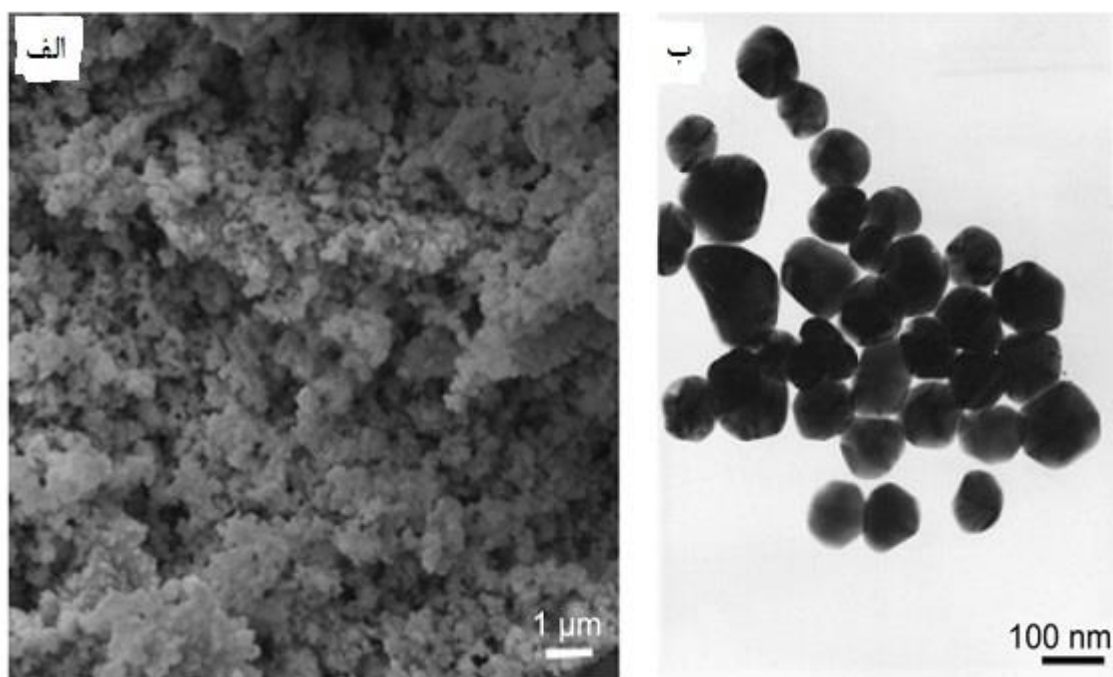
⁴ Gonzalez

هنگامیکه از اسید سیتریک به جای اسید تارتاریک استفاده شد مشاهده شد که فازهای ناخالصی $Bi_2Fe_4O_9$ و $Bi_{25}FeO_{40}$ ایجاد می‌شود.



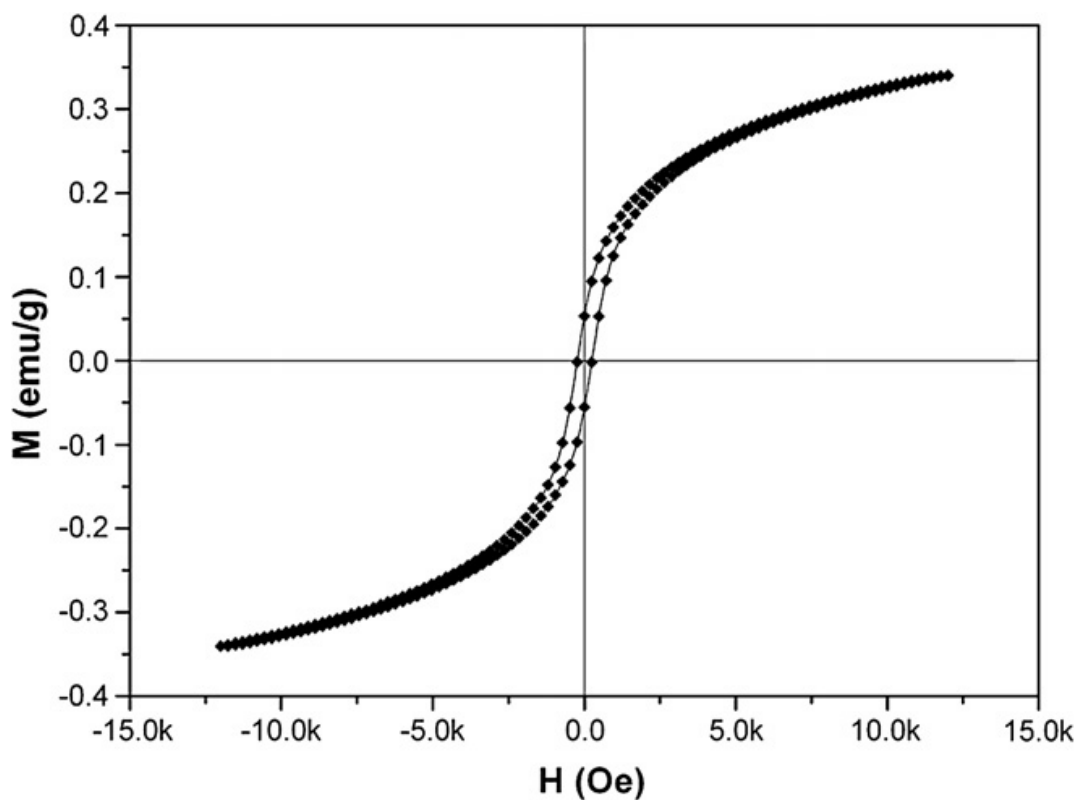
شکل ۲-۱: طیف‌های پراش اشعه ایکس نانو ذرات خالص $BiFeO_3$ تهیه شده با الف) اسید تارتاریک ب) اسید سیتریک [۵۳].

در شکل ۲-۲ تصاویر SEM و TEM ثبت شده برای نمونه خالص $BiFeO_3$ داده شده است. مولفین گزارش کردند که در شکل ۲-۲ الف) توزیع اندازه ذرات یکنواخت و متوسط اندازه ذره در شکل ۲-۲ ب) بین ۶۰-۹۰ نانومتر است.



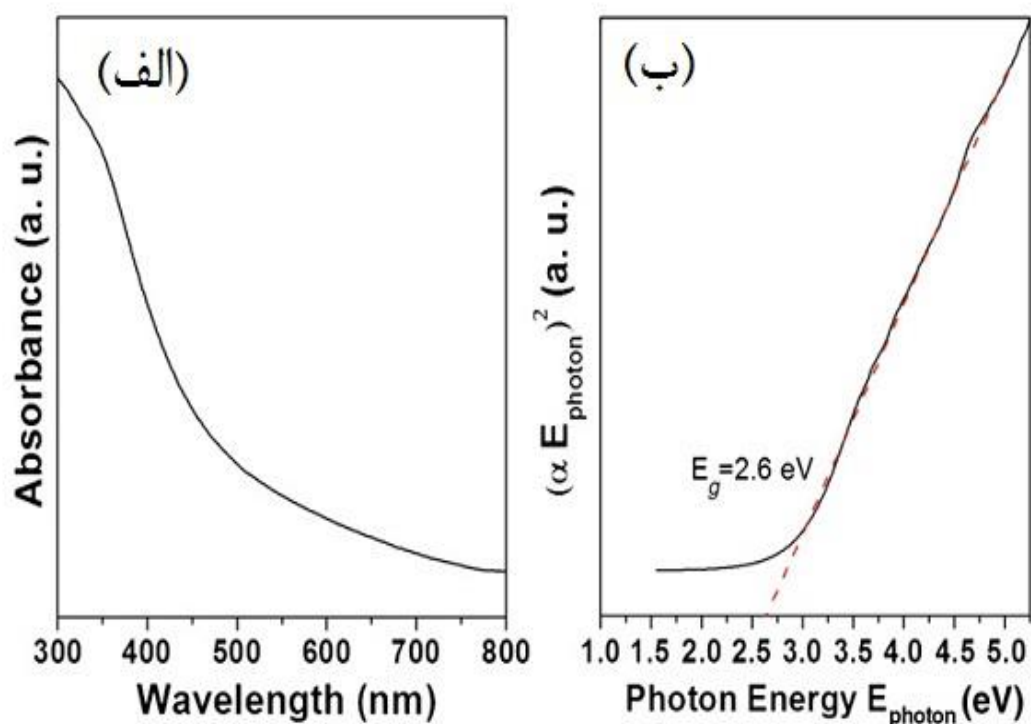
شکل ۲-۲ الف) تصاویر SEM (ب) TEM از پودر خالص $BiFeO_3$ تهیه شده با اسید تارتاریک [۵۳].

در شکل ۲-۳ حلقه‌های پسماند اندازه‌گیری شده برای نانو ذرات $BiFeO_3$ در دمای اتاق نشان داده شده است. این بررسی نشان داد که نانو ذرات $BiFeO_3$ یک رفتار فرومغناطیس ضعیف در دمای اتاق از خود نشان می‌دهند. پدیده فرومغناطیس همچنین در فیلم‌های نازک $BiFeO_3$ [۵۴]، نانو لوله [۵۵] و نانو بلورها $BiFeO_3$ [۵۶ و ۵۷] مشاهده شده است. منشاء خاصیت مغناطیسی ضعیف مشاهده شده را به اندازه دانه در ساختار بلوری نسبت داده شده است.



شکل ۲-۳: منحنی مغناطش حلقه پسماند نانو ذرات $BiFeO_3$ [۵۳].

در شکل ۲-۴ الف) طیف جذب عبوری نانوذرات $BiFeO_3$ نشان داده شده است [۵۳]. به منظور تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه از رسم نمودار فرمول $(\alpha hv)^2 - E$ استفاده شده است [۵۸ و ۵۹]. گاف نواری بدست آمده در این کار $2/6 eV$ گزارش شده است (شکل ۲-۴ ب) [۵۳].



شکل ۲-۴: الف) طیف جذب نمونه $BiFeO_3$ (ب) منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب E برای $BiFeO_3$ [۵۳].

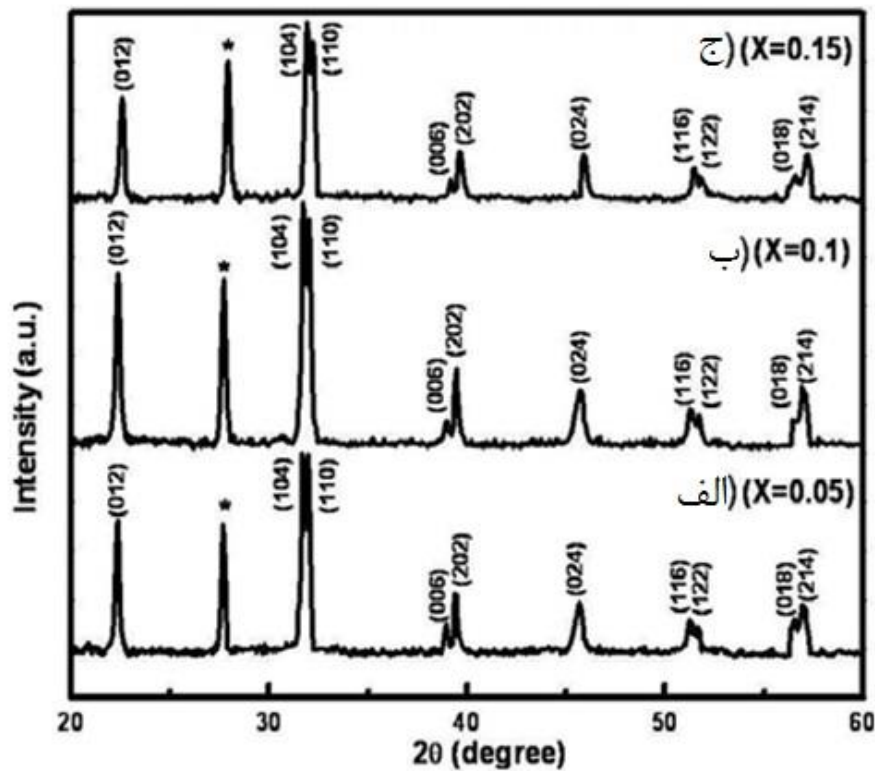
۲-۵ بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی و دی‌الکتریکی نانو بلورهای فریت بیسموت

آلاییده شده با نیکل $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$

چادری^۱ و همکاران [۶۰] نانو پودر $BiFeO_3$ خالص و آلیش یافته با Ni را به روش خود احتراقی سنتز کرده و سپس خواص ساختاری، مغناطیسی و دی‌الکتریکی آنها را مورد بررسی قرار دادند. این نمونه‌ها با استفاده از مخلوطی از $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ، $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ در NH_2CH_2COOH که به‌عنوان سوخت مورد استفاده قرار گرفت بدست آمدند. پودر بدست آمده با غلظت‌های مختلف Ni ($x = 0.15$ ، 0.1 و 0.05) در دمای $650^\circ C$ به مدت ۴ ساعت کلسینه شدند. و برای تهیه قرص از پودرهای تهیه شده از پلی وینیل الکل به‌عنوان چسب استفاده شده است.

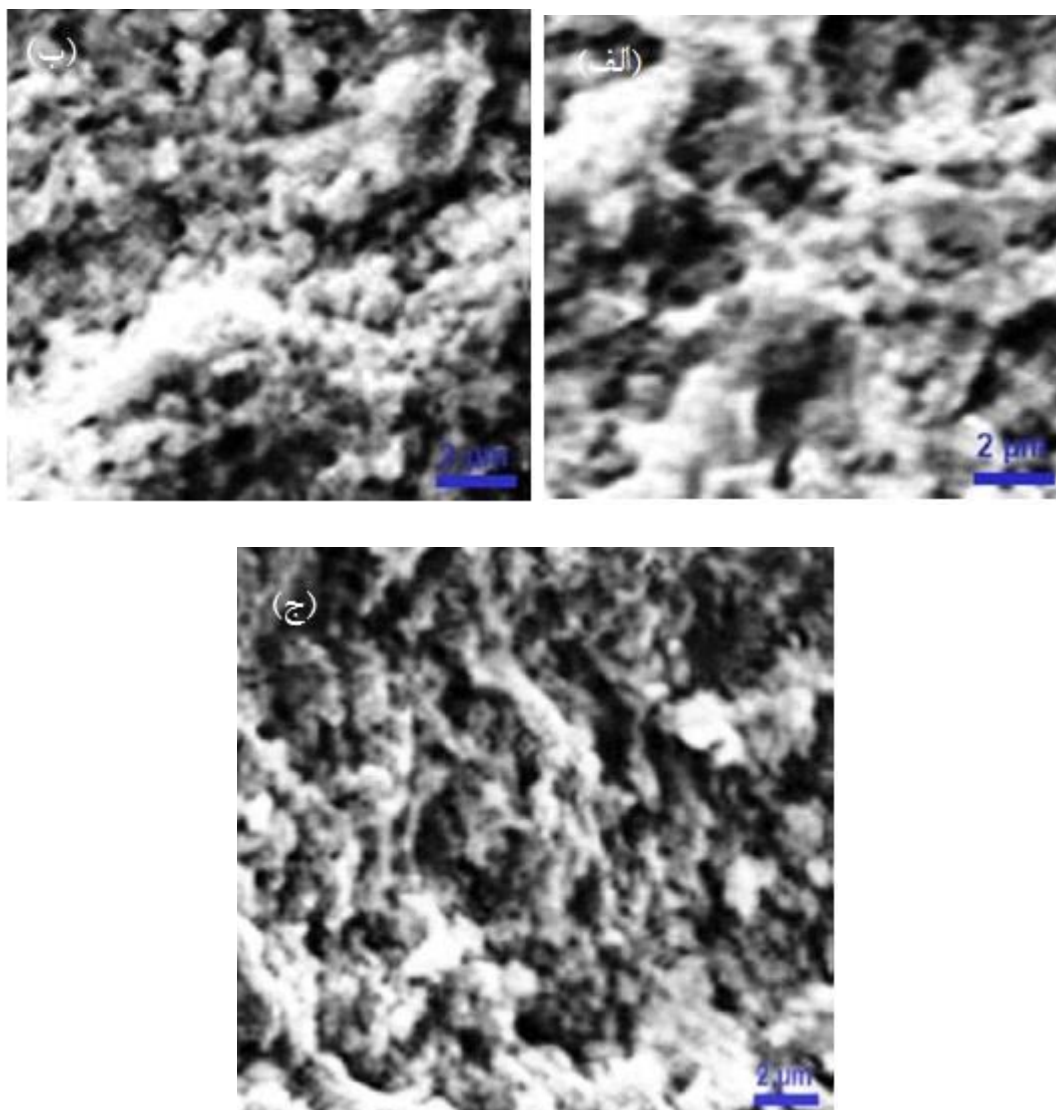
^۱ Bndrst

برای اندازه‌گیری خواص فروالکترونیک و دی‌الکترونیک دو طرف قرص‌ها را با نقره الکترون‌گذاری شدند. در شکل ۲-۵ طیف پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های $BiFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ ، $BiFe_{0.95}Ni_{0.05}O_3$ و $BiFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$ نشان داده شده است. اندازه‌گیری‌های XRD نشان دادند که نمونه‌های $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$ برای $0.05 \leq x \leq 0.15$ دارای ساختار پروسکایت (رومبوهدرال) می‌باشند. فاز ناخالصی مربوط به تشکیل $Bi_{12}NiO_{19}$ در همه‌ی طیف‌های XRD دیده می‌شود. معمولاً ساختن تک فاز $BiFeO_3$ دشوار بوده و فازهای ثانویه Bi_2O_3 ، $Bi_2Fe_4O_9$ و $Bi_{12}(Bi_{0.5}Fe_{0.5})O_{19.5}$ در طیف‌های این نمونه‌ها دیده می‌شود [۶۰].



شکل ۲-۵: طیف‌های XRD (الف) $BiFe_{0.95}Ni_{0.05}O_3$ (ب) $BiFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ (ج) $BiFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$ [۶۰].

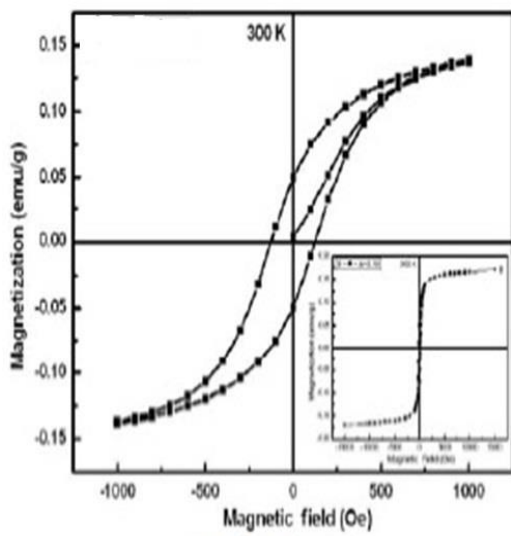
در شکل ۲-۶ تصاویر SEM نمونه‌های آلایش یافته با نیکل نشان داده شده است. بررسی تصاویر SEM نمونه‌ها حاکی از تشکیل ساختارهای بی‌تراکم با دانه بندی بهم پیوسته است.



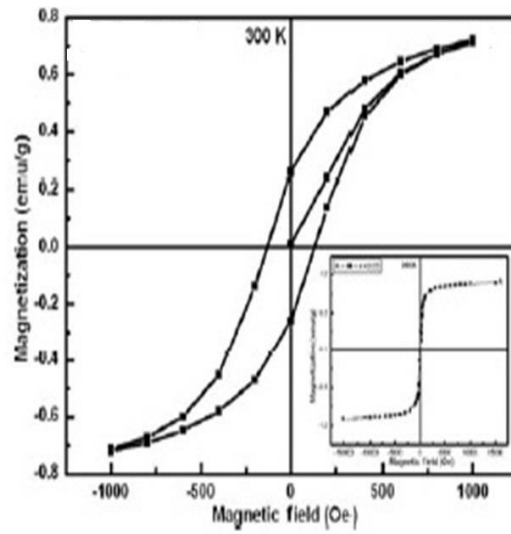
شکل ۲-۶: تصاویر SEM، نمونه‌های آلایش یافته با نیکل الف) $BiFe_{0.95}Ni_{0.05}O_3$ ب) $BiFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$

ج) $BiFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$ [۶۰].

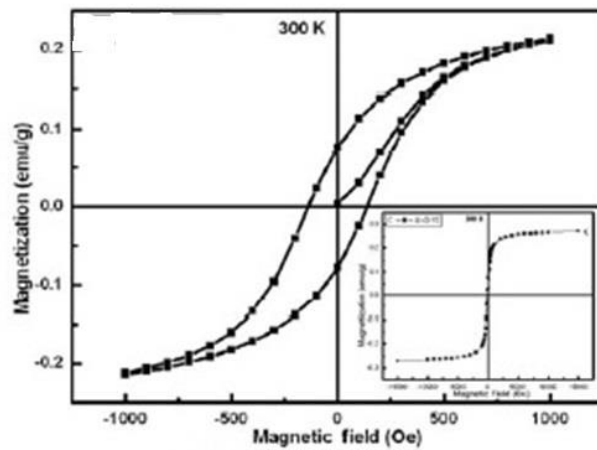
در شکل‌های ۲-۷ و ۲-۸ به ترتیب حلقه‌های پسماند مغناطیسی اندازه‌گیری شده در دمای اتاق و دمای OK برای نمونه‌های $BiFe_{0.95}Ni_{0.05}O_3$ ، $BiFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ و $BiFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$ نشان داده شده است. بررسی حلقه‌های پسماند نشان می‌دهد که با افزایش آلایش نیکل در بازه $0.05 \leq x \leq 0.15$ مغناطش اشباع نمونه‌ها افزایش می‌یابد.



ب) $\text{BiFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$



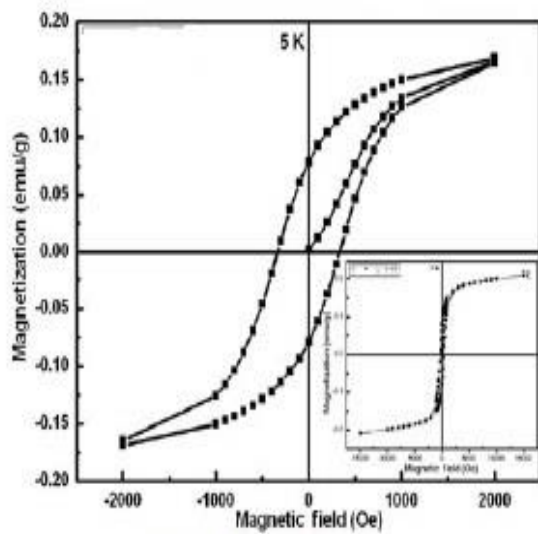
الف) $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$



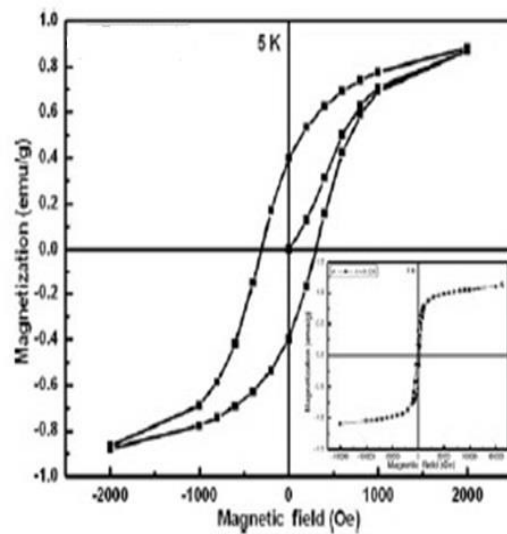
ج) $\text{BiFe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_3$

شکل ۲-۷: منحنی مغناطش اندازه گیری شده در دمای 300 K برای نمونه‌های الف) $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ ، ب)

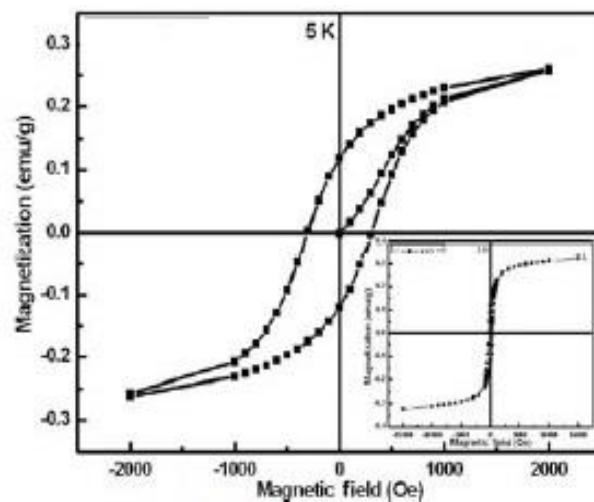
ج) $\text{BiFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ و همچنین برای میدان‌های بالاتر 15000 اورستد [۶۰].



ب) $\text{BiFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$



الف) $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$



ج) $\text{BiFe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_3$

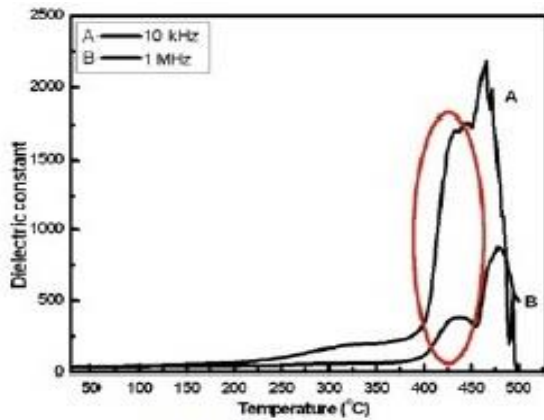
شکل ۲-۸: منحنی‌های مغناطش اندازه‌گیری شده در بازه 5 K برای نمونه‌های الف) $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ ، ب)

ج) $\text{BiFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ و د) $\text{BiFe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_3$ [۶۰].

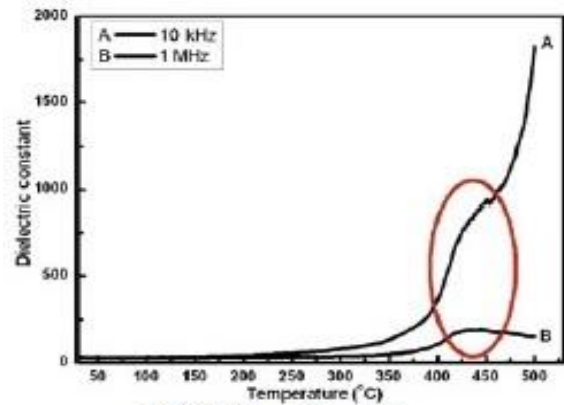
در شکل ۲-۹ نمودار مربوط به تغییرات ثابت دی‌الکتریک برای نمونه‌های $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ ،

$\text{BiFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ و $\text{BiFe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_3$ نسبت به دما به ازای فرکانس‌های 10 KHZ و 1 MHZ نشان داده

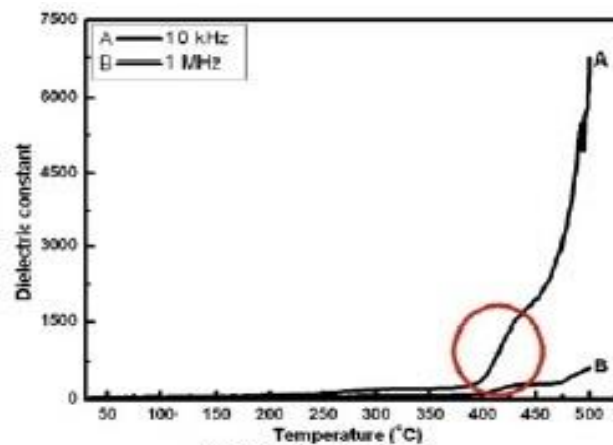
شده است.



ب) $\text{BiFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$



الف) $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$



ج) $\text{BiFe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_3$

شکل ۲-۹: تغییرات ثابت دی‌الکتریک نسبت به دما در فرکانس‌های 10 KHz و 1 MHz برای نمونه‌های الف)

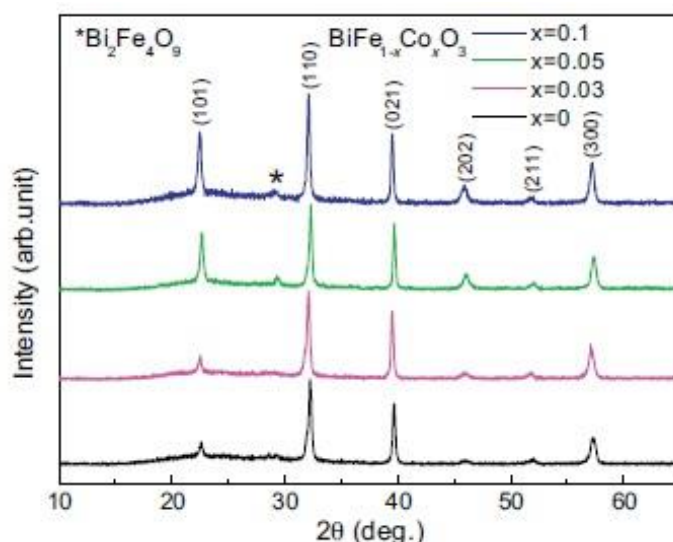
$\text{BiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ (ب)، $\text{BiFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ (ج) $\text{BiFe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_3$ [۶۰].

بررسی منحنی تغییرات ثابت دی‌الکتریک بر حسب دما برای نمونه‌های آلائیده نشانگر حضور قله‌هایی در دماهای 410 ، 425 ، 450 و 470 درجه سلیسیوس به ترتیب برای نمونه‌های آلائیده با $x=0.05$ ، $x=0.1$ و $x=0.15$ نیکل می‌باشد. حضور این قله‌ها به انتقال فاز پادرومغناطیس به فاز پارامغناطیس نسبت داده شده است.

۶-۲ بررسی اثر ناخالصی Co بر ترکیب $BiFeO_3$

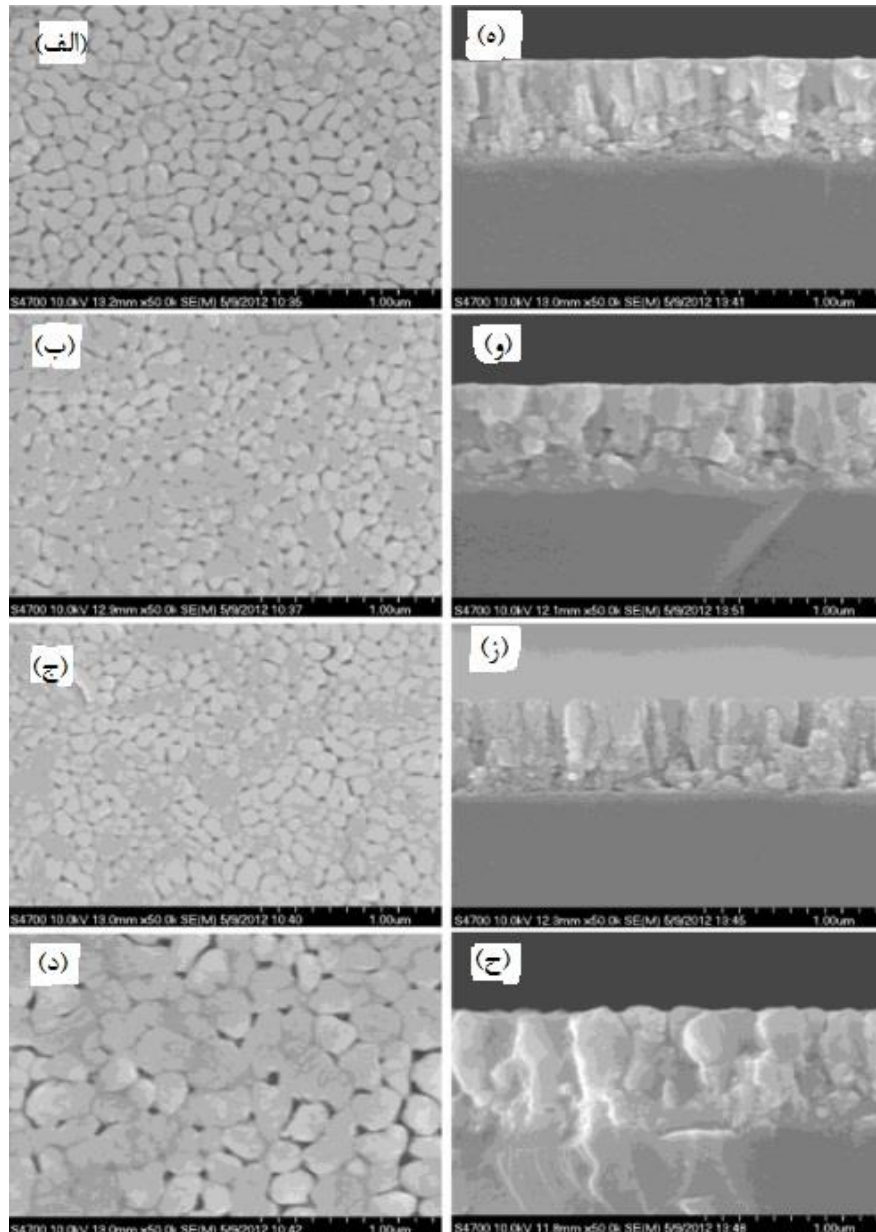
یانگ و همکاران لایه‌های نازک $BiFeO_3$ خالص و آلیش یافته با کبالت را بر روی زیرلایه‌های کوارتز به روش سل-ژل چرخشی لایه‌نشانی کردند [۶۱]. سپس ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی این ترکیبات را مورد بررسی قرار دادند. برای تهیه این نمونه‌ها از نیترات بیسموت، نیترات آهن و نیترات کبالت، اسید استیک و اتیلن گلیکول استفاده شد. روش سل-ژل چرخشی در فرکانس ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ ثانیه انجام شد. لایه‌های تهیه شده در دماهای $200^\circ C$ به مدت ۱۰۰ ثانیه، در دمای $350^\circ C$ به مدت ۱۸۰ ثانیه و در دمای $600^\circ C$ به مدت ۳۰۰ ثانیه بازپخت شدند.

الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه‌ها در شکل ۲-۱۰ نشان داده شده است. بررسی طیف‌های XRD نشان داد که همه نمونه‌ها دارای ساختار رومبوهدرال هستند. با افزایش غلظت کبالت یک قله در موقعیت زاویه‌ای $28/86^\circ$ مربوط به تشکیل فاز ناخالصی $Bi_2Fe_4O_9$ مشاهده شد. حضور این قله به فرار بودن بیسموت در ترکیب نسبت داده شده می‌شود [۶۱].



شکل ۲-۱۰: الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ ، علامت ستاره قله فاز ناخالصی $Bi_2Fe_4O_9$ را نشان می‌دهد [۶۱].

در شکل ۱۱-۲ تصاویر SEM ثبت شده از سطح و سطح مقطع نمونه‌های $BiFe_{1-x}CO_xO_3$ (۰/۱)، $0/03$ ، $0/05$ ، $0/3$ نشان داده شده است.



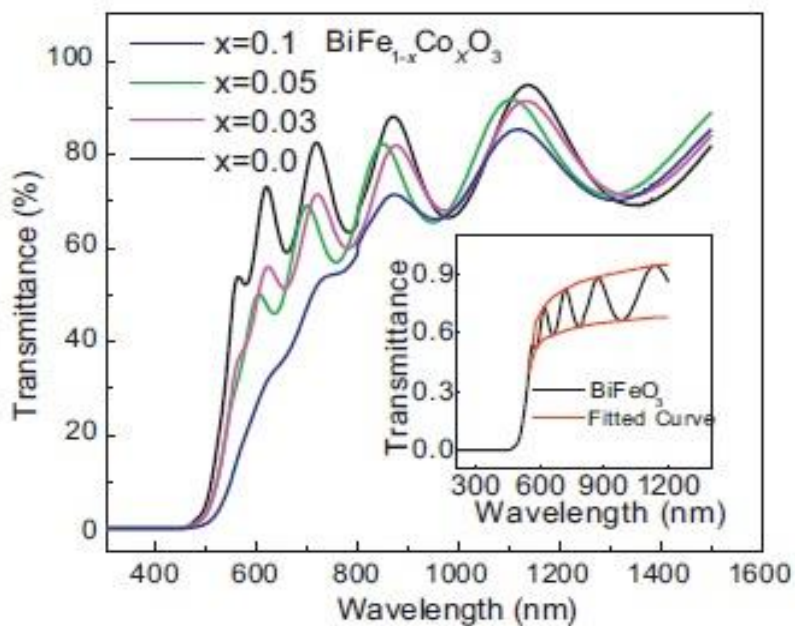
شکل ۱۱-۲: تصاویر SEM از سطح نمونه‌های الف) $BiFeO_3$ ب) $BiFe_{0.97}CO_{0.03}O_3$ ج) $BiFe_{0.95}CO_{0.05}O_3$ د) $BiFe_{0.9}CO_{0.1}O_3$ و از سطح مقطع ه) $BiFeO_3$ و $BiFe_{0.97}CO_{0.03}O_3$ (ز) $BiFe_{0.95}CO_{0.05}O_3$ ح) $BiFe_{0.9}CO_{0.1}O_3$ [۶۱].

تصاویر SEM نشان می‌دهند که نمونه‌ها دارای دانه‌بندی یکنواختی بوده و اندازه دانه‌ها در حدود $100-200\text{ nm}$ می‌باشد و ضخامت میانگین نمونه‌ها در جدول ۱-۲ نشان داده شده است.

جدول ۱-۲: ضخامت میانگین نمونه‌ها $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.03, 0.1$)

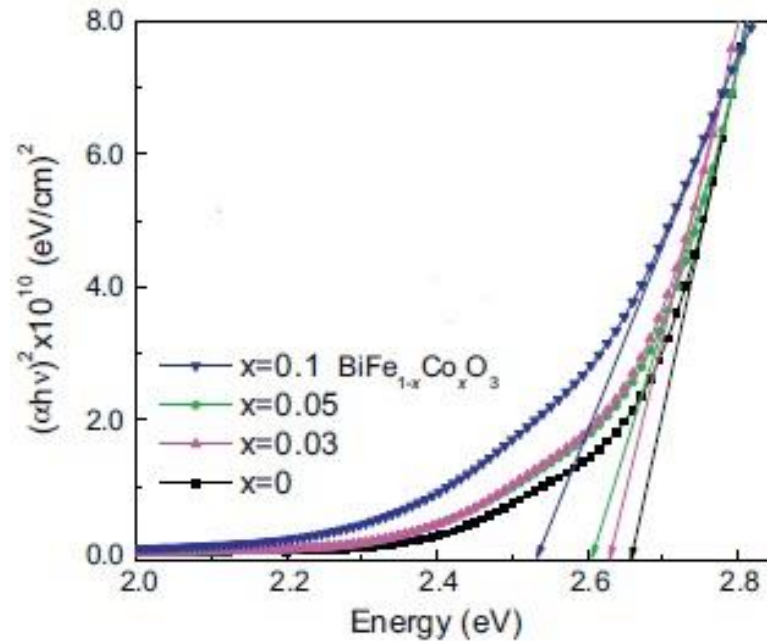
نمونه	۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۱
ضخامت میانگین (nm)	۶۳۲	۶۳۵	۶۴۷

در شکل ۱۲-۲ طیف عبور لایه‌های نازک $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.03, 0.1$) نشان داده شده است. مقایسه طیف‌های عبور نشان می‌دهد که با افزایش مقدار آرایش کبالت میزان شدت عبور از آنها کاهش یافته و لبه‌ی جذب نیز با افزایش مقدار کبالت یک جابجایی قرمز نشان می‌دهد.



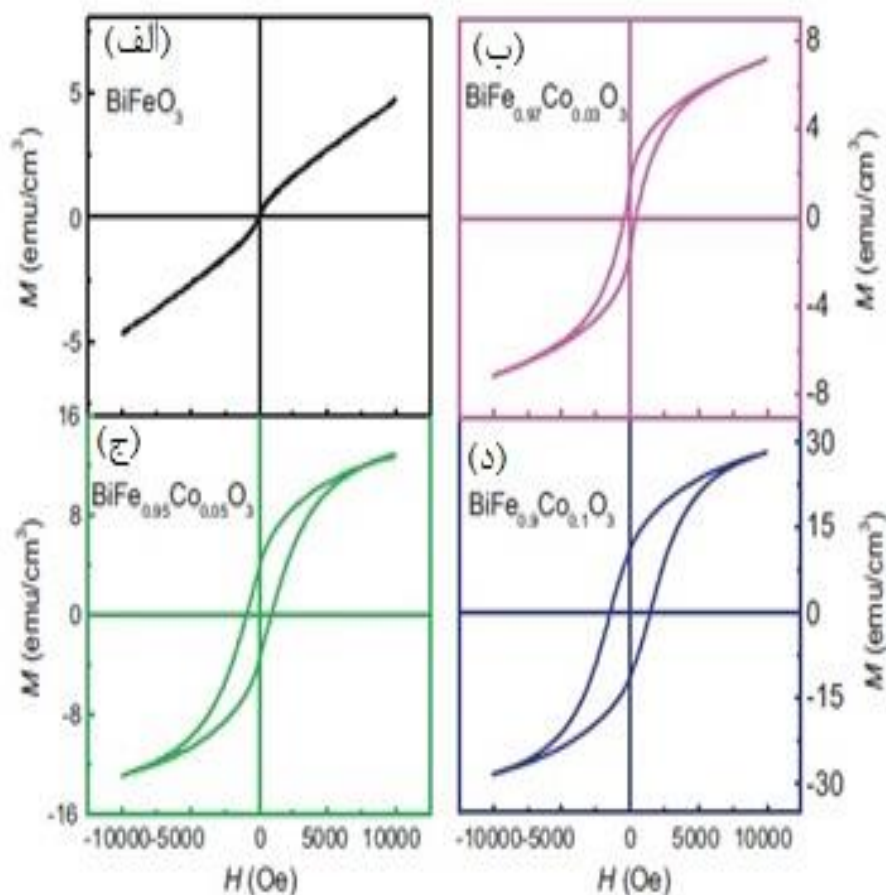
شکل ۱۲-۲: طیف‌های عبور از لایه‌های نازک $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [۶۱].

برای محاسبه گاف نواری نمونه‌ها نمودارهای $(\alpha h\nu)^2 - E$ رسم شدند شکل (۲-۱۳). مقدار گاف نواری برای نمونه‌های $BiFe_{1-x}CO_xO_3$ ($x = 0.1, 0.03, 0.05$) به ترتیب برابر $2.63 eV$ ، $2.61 eV$ و $2.53 eV$ بدست آمد.



شکل ۲-۱۳: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2 - E$ برای محاسبه گاف نواری فیلم‌های نازک $BiFe_{1-x}CO_xO_3$ ($x = 0.1, 0.03, 0.05$) ($x = 0.05$).

شکل ۲-۱۴ حلقه‌ی پسماند برای نمونه‌های $BiFe_{1-x}CO_xO_3$ که در دمای $300^\circ K$ اندازه‌گیری شده است را نشان می‌دهد. حلقه پسماند بسیار ضعیف برای نمونه $BiFeO_3$ که با آلایش کبالت و افزایش آن به‌طور محسوسی تقویت شده است. با استفاده از حلقه‌های پسماند اندازه‌گیری شده مغناطش اشباع برای نمونه‌های $BiFe_{1-x}CO_xO_3$ ($x = 0.1, 0.03, 0.05$) به ترتیب برابر $1/8$ ، $4/1$ و $\frac{emu}{cm^3}$ بدست آمد.

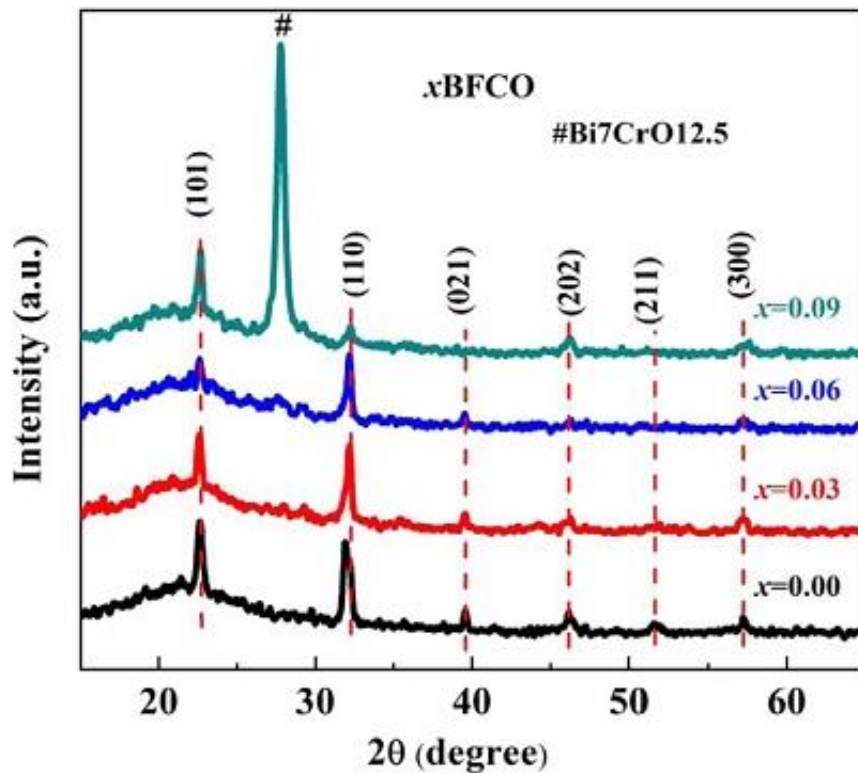


شکل ۲-۱۴: حلقه‌های پسماند برای نمونه‌های الف) $BiFeO_3$ ب) $BiFe_{0.97}Co_{0.03}O_3$ ج) $BiFe_{0.95}Co_{0.05}O_3$ د) $BiFe_{0.9}Co_{0.1}O_3$ [۶۱].

۷-۲ بررسی اثر ناخالصی Cr بر ترکیب $BiFeO_3$

یانگ و همکاران اثر ناخالصی Cr بر روی لایه‌های نازک $BiFeO_3$ را که به روش سل-ژل چرخشی آماده شدند، را بررسی کردند [۶۲]. مواد اولیه مورد استفاده برای تهیه این نمونه‌ها شامل $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ، $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ، $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ، اسید سیتریک و اتیلن گلیکول بود. نمونه‌های تهیه شده در دمای $600^\circ C$ به مدت ۲ ساعت بازپخت شدند سپس خواص ساختاری و مغناطیسی این نمونه‌ها بررسی شدند.

طیف‌های XRD نمونه‌ها در شکل ۲-۱۵ نشان داده شده است. همه نمونه‌ها دارای ساختار پروسکایتی رومبوهدرال بودند. برای نمونه آلیش شده $BiFe_{0.91}Cr_{0.09}O_3$ شاهد حضور فاز ناخالصی $Bi_7CrO_{12.5}$ هستیم.



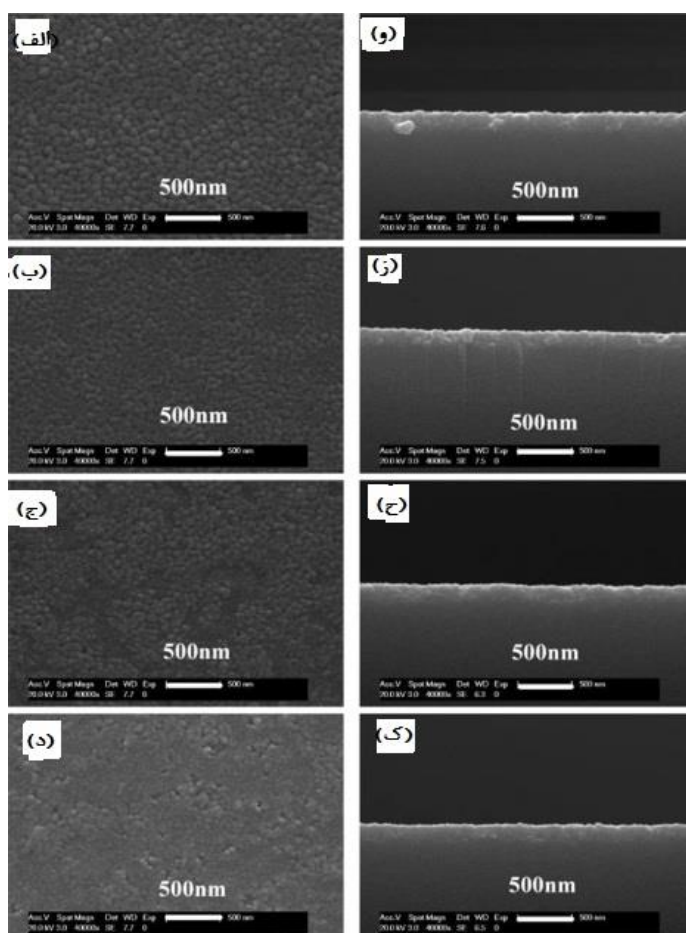
شکل ۲-۱۵: طیف‌های XRD برای نمونه‌های $BiFeO_3$ آلیش یافته با مقادیر مختلف کروم [۶۲].

شکل ۲-۱۶ تصاویر SEM ثبت شده از سطح و سطح مقطع نمونه‌ها را نشان می‌دهد. متوسط ضخامت برای نمونه‌های $BiFe_{1-x}Cr_xO_3$ ($x = 0, 0.03, 0.06, 0.09$) در جدول ۲-۳ گزارش شده است.

جدول ۲-۲: ضخامت میانگین نمونه‌های بدست آمده از تصاویر SEM [۶۲].

نمونه	۰	۰/۰۳	۰/۰۶	۰/۰۹
ضخامت میانگین (nm)	۱۷۵	۱۶۰	۱۶۵	۱۸۰

مقایسه تصاویر SEM نشان داد که با آرایش و افزایش آن ساختار نمونه‌ها متراکم‌تر شده و همچنین آرایش کروم باعث یکنواختی توزیع اندازه دانه‌ها و همچنین کاهش اندازه آنها شده است.

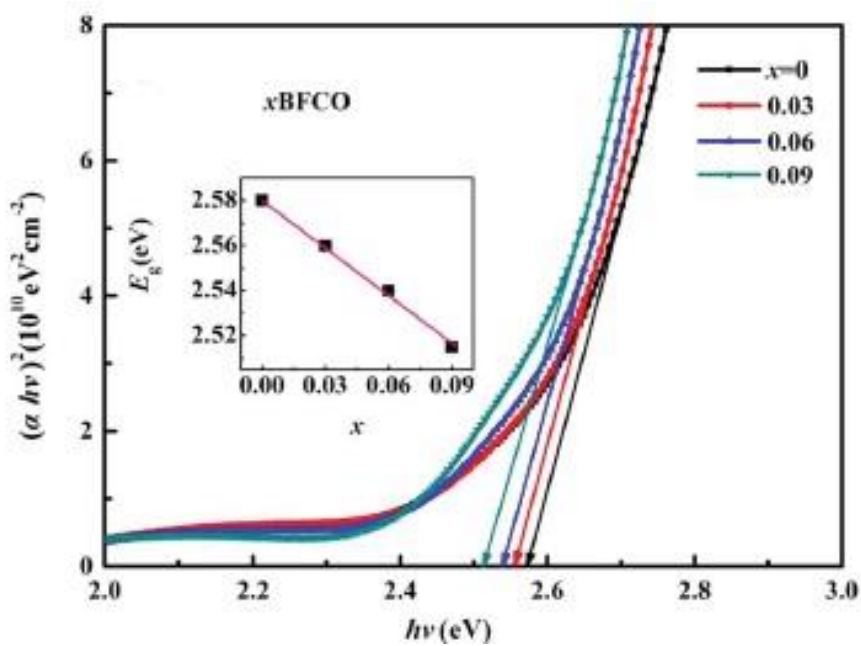


شکل ۲-۱۶: تصاویر ثبت شده از سطح نمونه‌های $BiFe_{1-x}Cr_xO_3$ (الف) $x=0$ (ب) $x=0.03$ (ج) $x=0.06$ (د) $x=0.09$ و سطح مقطع و تصاویر ثبت شده از (ز) $x=0.03$ (ح) $x=0.06$ (ک) $x=0.09$ [۶۲].

نمودارهای $E - (\alpha hv)^2$ برای محاسبه تصاویر ثبت شده شکل ۲-۱۷ گاف نواری نمونه‌ها نشان داده شده است. مقادیر گاف نواری نمونه‌ها در جدول ۲-۳ گزارش شده است. مقادیر گاف نواری نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش آرایش کروم گاف نواری نمونه‌ها کاهش یافته است.

جدول ۲-۳: مقادیر گاف نواری نمونه‌ها [۶۲].

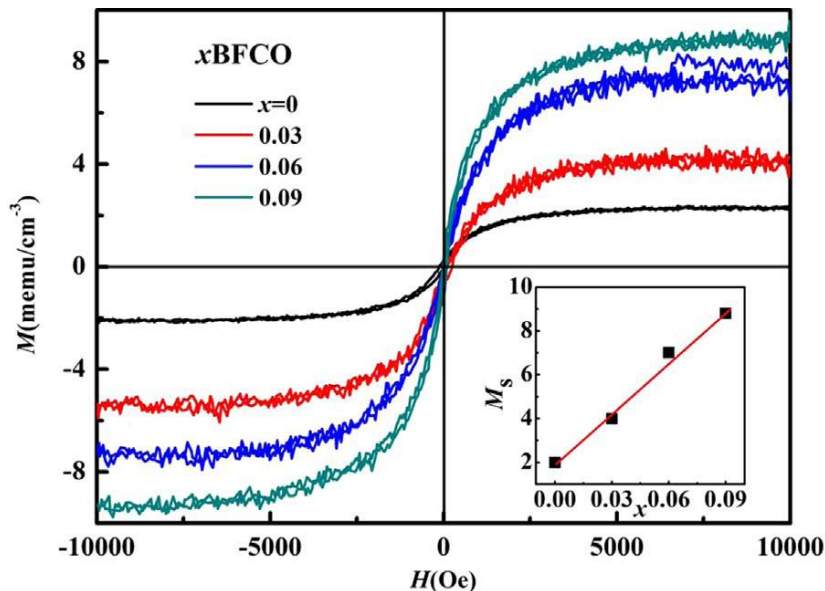
نمونه	۰	۰/۰۳	۰/۰۶	۰/۰۹
گاف نواری (eV)	۲/۵۸	۲/۵۶	۲/۵۴	۲/۵۲



شکل ۲-۱۷: نمودارهای $E - (\alpha hv)^2$ برای محاسبه گاف نواری نمونه‌های خالص و آلائیده $BiFe_{1-x}Cr_xO_3$. نمودار تغییرات گاف نواری بر حسب غلظت Cr نیز در این شکل نشان داده شده است [۶۲].

در شکل ۲-۱۸ حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها $BiFe_{1-x}Cr_xO_3$ که در دمای اتاق اندازه‌گیری شده‌اند نشان داده شده است. مغناطش اشباع نمونه‌ها به ازای مقادیر غلظت ۰، ۰/۰۳، ۰/۰۶، ۰/۰۹

$x =$ به ترتیب ۸/۸، ۷/۵، ۳/۹ و $\frac{emu}{cm^3}$ بدست آمد. این بررسی نشان داد که با افزایش آلایش کروم مغناطش اشباع افزایش می‌یابد.



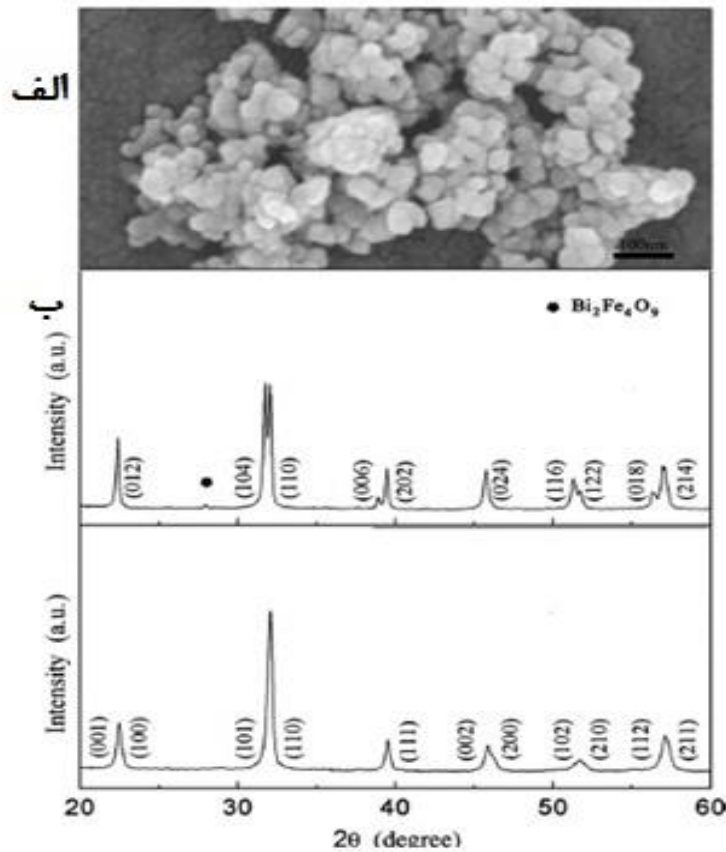
شکل ۲-۱۸: حلقه‌های پسماند مغناطیسی برای نمونه‌های $BiFe_{1-x}Cr_xO_3$ اندازه‌گیری شده در دمای اتاق. تغییرات مقادیر مغناطش اشباع (M_s) بر حسب غلظت آلایش کروم نیز در این شکل نشان داده شده است [۶۲].

۲-۸ بررسی اثر ناخالصی La بر روی ترکیب $BiFeO_3$

کاو^۱ و همکاران [۶۳] نانو ذرات خالص و آلایش یافته با لانتانیم را به روش میکروویو سنتز کردند. سپس ویژگی‌های ساختاری و فرومغناطیسی این ترکیبات را مورد بررسی قرار دادند. مواد اولیه استفاده شده در این کار $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ، $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ و $La_2O_3 \cdot 6H_2O$ ، La ، $2-$ متاکسیستائول و اسید نیتریک بودند. پودرهای حاصل از این کار در دمای $300^\circ C$ به مدت یک ساعت کلسینه شد. و سپس در دمای $500^\circ C$ به مدت یک ساعت بازپخت شد. در شکل ۲-۲۳ الف) تصاویر SEM ثبت شده برای نانو ذرات $BiFeO_3$ نشان داده شده است اندازه دانه‌ها با استفاده از

¹ Concave

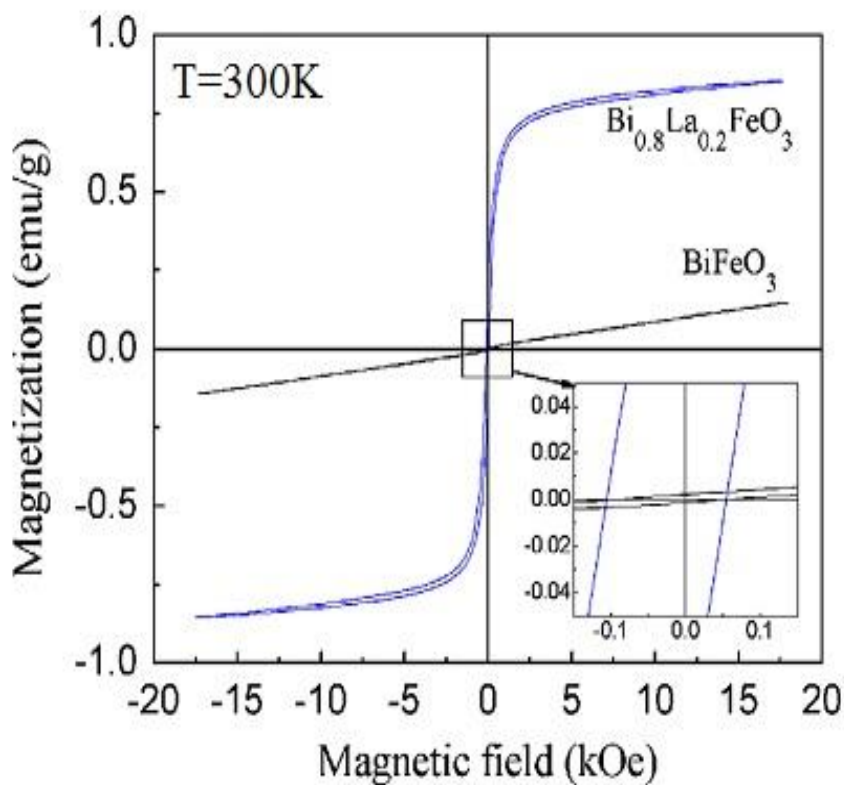
این تصاویر در محدوده‌ی ۳۰-۵۰ نانومتر بدست آمدند. در شکل ۲-۱۹ ب) الگوی پراش اشعه ایکس را برای نانو ذرات $BiFeO_3$ و $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ نشان داده شده است.



شکل ۲-۱۹: الف) تصاویر SEM ثبت شده برای نمونه ب) الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه $BiFeO_3$ و $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ [۶۳].

اندازه‌گیری‌ها نشان داد که نمونه خالص $BiFeO_3$ دارای ساختار پروسکایت $R3c$ ، (فاز رومبوهدرال) و ثابت‌های شبکه‌ای $5/58 \text{ \AA}$ و $6/94 \text{ \AA}$ می‌باشند. همچنین یک فاز ناخالصی $Bi_2Fe_4O_9$ نیز در این طیف دیده می‌شود. طیف XRD برای نانو ذرات $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ نشان داد که این نمونه دارای ساختار تتراگونال می‌باشد، یعنی با آرایش La شاهد تغییر در ساختار این نانو ذرات نسبت به نمونه خالص هستیم.

در شکل ۲-۲۰ منحنی حلقه‌های پسماند برای نانو ذرات خالص $BiFeO_3$ و آلاییده $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ اندازه‌گیری شده در دمای اتاق نشان داده شده است. حلقه‌های پسماند اندازه‌گیری شده نشان دهنده رفتار فرومغناطیس ضعیف نمونه خالص $BiFeO_3$ است. با توجه به حلقه پسماند اندازه‌گیری شده مغناطش بیشینه این نمونه در بیشینه 20 KOe ، حدود $0.115 \frac{emu}{g}$ می‌باشد. با آرایش لانتانیم شاهد افزایش مغناطش در نمونه آلاییده $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ می‌باشیم که مغناطش بیشینه این نمونه در میدان 20 KOe حدود $0.185 \frac{emu}{g}$ بدست آمد. خاصیت فرومغناطیسی ضعیف مشاهده شده در این ترکیبات به شکسته شدن آرایش مارپیچی اسپین‌ها نسبت داده شده است [۶۴].



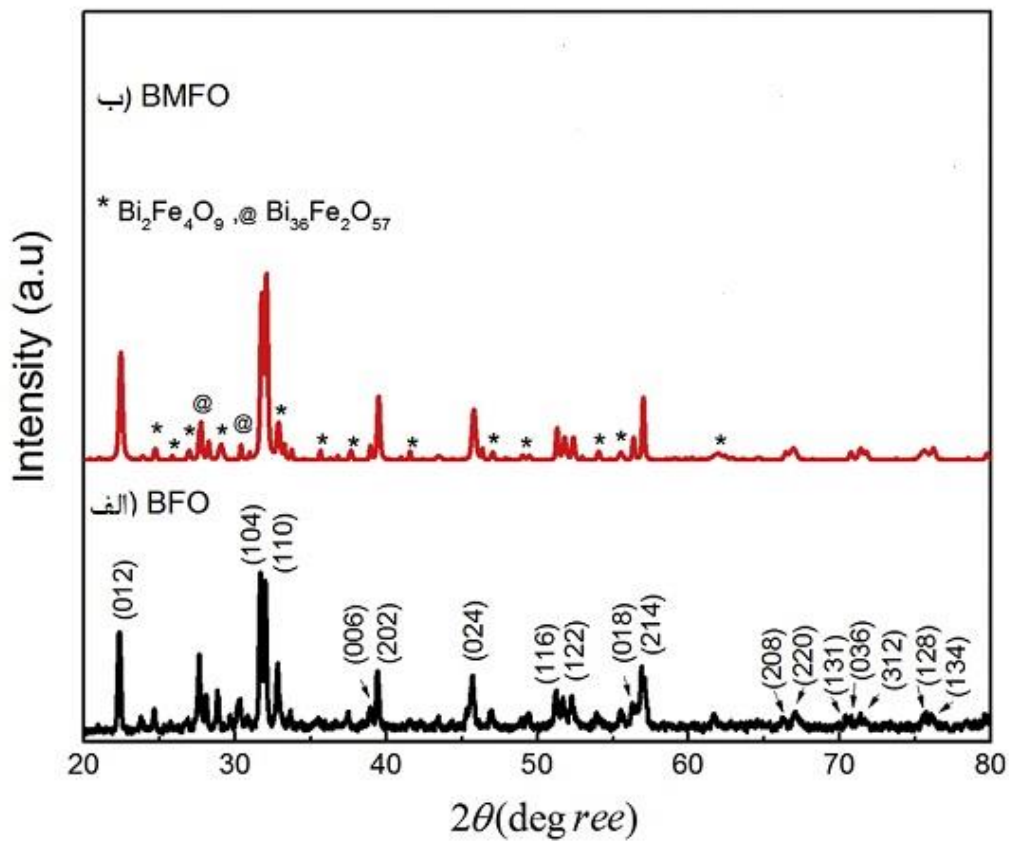
شکل ۲-۲۰: حلقه‌های پسماند اندازه‌گیری شده برای نانو ذرات خالص $BiFeO_3$ و آلاییده $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$. برای مشاهده بهتر در ناحیه کوچک نشان داده شده در شکل اصلی این ناحیه در مقیاس کوچکتر در ضمیمه شکل نشان داده شده است [۶۳].

۹-۲- بررسی فریت بیسموت آلایش یافته با Mn

دهنالاکسی^۱ و همکاران [۶۵] نانو ذرات خالص $BiFeO_3$ و آلایش یافته با منگنز را به روش سل-ژل تهیه کردند و سپس ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفتند. برای تهیه این نانو ذرات از مواد اولیه $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ، $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ و $Mn(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ ، اسید سیتریک ($C_6H_8O_7$) استفاده شد. نانو ذرات تهیه شده به مدت ۴ ساعت در دمای $600^\circ C$ بازپخت شدند.

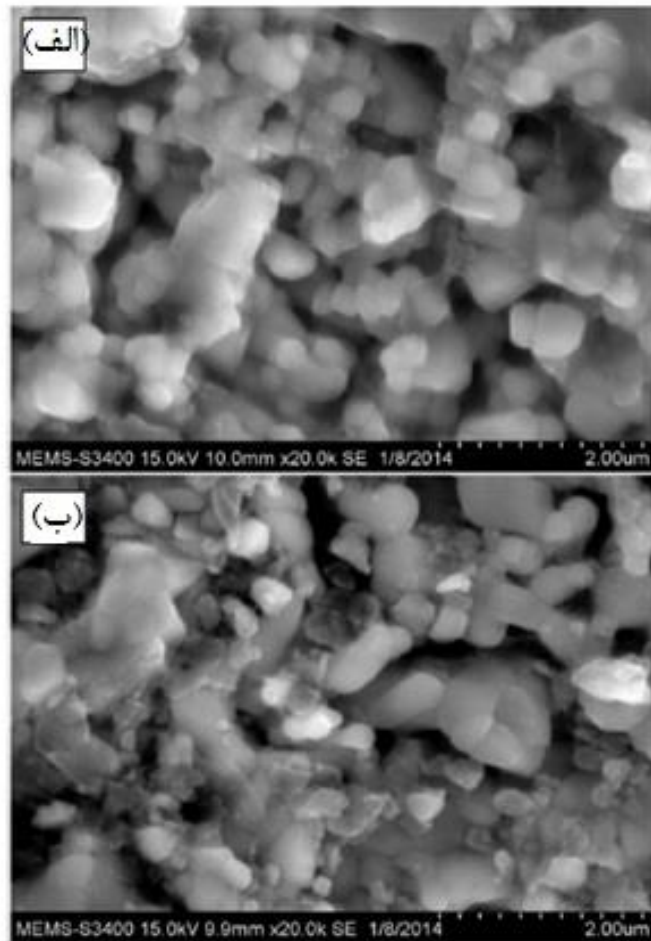
طیف‌های XRD نانو ذرات $BiFeO_3$ خالص و آلایش یافته با $(Bi_{0.95}Mn_{0.05}FeO_3)Mn$ در شکل ۲-۲۵ نشان داده شده است. در شکل ۲-۲۱ الگوهای پراش اشعه ایکس برای نانوذرات خالص و آلایش یافته نشان داده شده است. هر دو نمونه دارای ساختار پروسکایتی (فاز رومبوهدرال) می‌باشند. به همراه با قله‌های اصلی ساختار پروسکایتی چند قله مربوط به تشکیل فازهای ناخالصی $Bi_2Fe_4O_9$ و $Bi_{36}Fe_2O_{57}$ نیز در طیف XRD مشاهده می‌شود و قله‌های بیشینه مربوط به پراش از صفحات (۱۱۰) و (۱۰۴) می‌باشند. متوسط اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه دبای- شرر برای نمونه خالص حدود 57 nm و برای نمونه آلایش یافته حدود 40 nm بدست آمد. پارامترهای شبکه برای نمونه خالص برابر $a = 5/557\text{ \AA}$ و $c = 6/942\text{ \AA}$ و برای نمونه آلایش یافته برابر $a = 5/574\text{ \AA}$ و $c = 6/895\text{ \AA}$ بدست آمدند. تغییرات ثابت‌های شبکه به متفاوت بودن شعاع یونی منگنز نسبت به شعاع یونی بیسموت نسبت داده شده است.

¹ Dhmalaksy



شکل ۲-۲۱: طیف‌های XRD ثبت شده برای نانو ذرات الف) $BiFeO_3$ (ب) $Bi_{0.95}Mn_{0.05}FeO_3$ [۶۵].

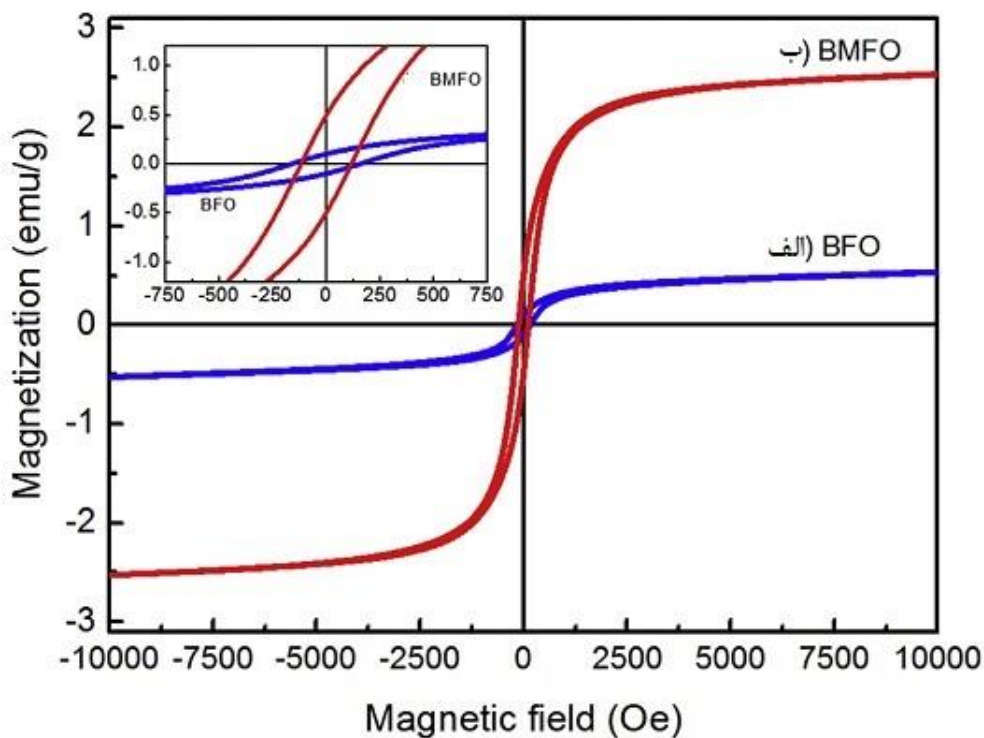
شکل ۲-۲۲ تصاویر SEM از نمونه‌های $BiFeO_3$ (BFO) و $Bi_{0.95}Mn_{0.05}FeO_3$ (BMFO) را نشان می‌دهد. مقایسه تصاویر SEM نمونه‌ها نشان می‌دهد که دانه‌بندی ذرات در نمونه خالص نسبت به نمونه آلائیده از یکنواختی بیشتری برخوردار است. ساختار هر دو نمونه از دانه‌های نسبتاً "کروی بهم چسبیده تشکیل شده است.



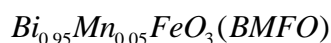
شکل ۲-۲۲: تصاویر SEM ثبت شده برای نمونه‌های الف) $BiFeO_3$ (BFO) و ب)



شکل ۲-۲۳ منحنی حلقه‌های پسماند برای نمونه‌های $BiFeO_3$ (BFO) و $Bi_{0.95}Mn_{0.05}FeO_3$ بر حسب میدان را نشان می‌دهد. هر دو نمونه دارای رفتار فرو مغناطیسی بوده و مغناطش اشباع برای نمونه خالص و آلایش یافته به ترتیب برابر $\frac{emu}{g}$ ۰/۵۳ و $\frac{emu}{g}$ ۲/۵۴ بدست آمد. این نتیجه نشان داد که مغناطش اشباع با آلایش منگنز نسبت به نمونه خالص به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. خواهیم بود. خاصیت فرومغناطیسی مشاهده شده در این ترکیبات نیز به شکسته شدن آرایش مارپیچی اسپین‌ها با کم شدن اندازه نانو بلورک‌ها نسبت داده شده است [۶۶].



شکل ۲-۲۳: نمودارهای حلقه‌های پسماند برای نمونه‌های الف) $BiFeO_3$ (BFO) و ب)

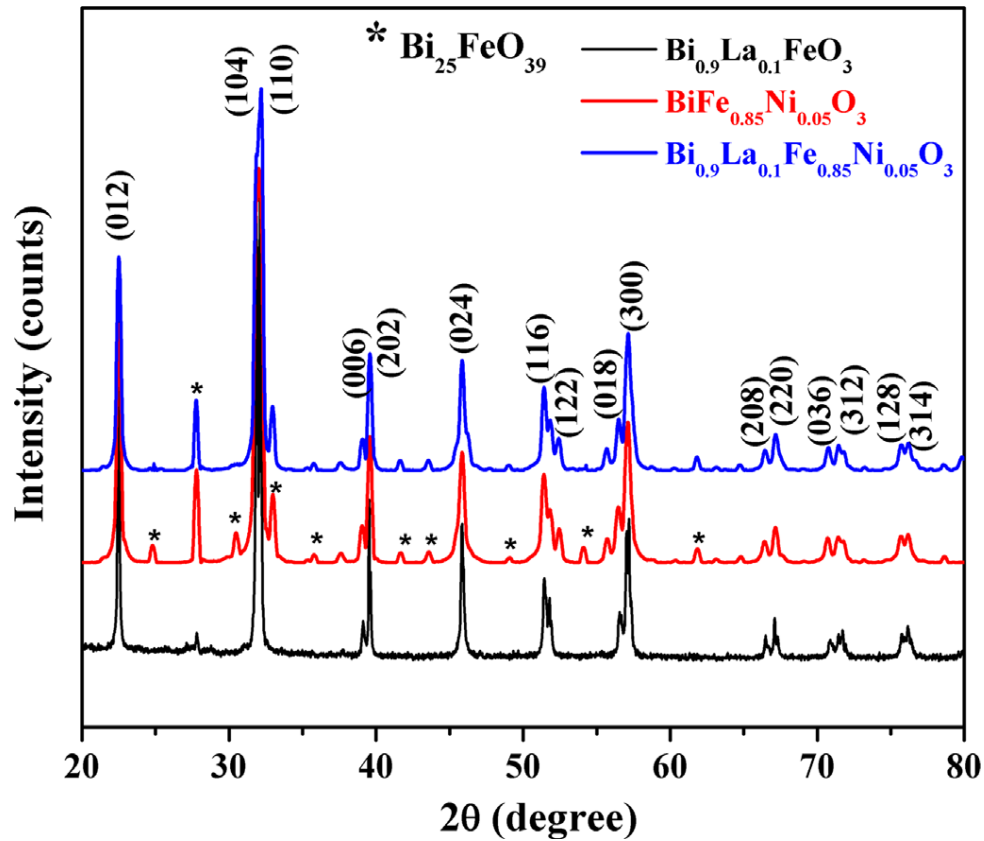


۱۰-۲- بررسی فریت بیسموت آلایش یافته با Ni و La

کومار و همکاران [۶۷] لایه‌های نازک خالص $BiFeO_3$ و آلایش یافته با و لانتانیم به روش گرمایی معمولی لایه‌نشانی کردند. سپس ویژگی‌های ساختاری، دی الکتریکی و فروالکتریکی این ترکیبات را مورد بررسی قرار دادند. برای تهیه این نمونه‌ها از نیترات بیسموت، نیترات آهن، نیترات لانتانیم و استون استفاده شد. در روش گرمایی نمونه‌ها در دمای ۶۵۰ کلسینه شدند.

الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه‌ها در شکل ۲-۲۴ نشان داده شده است. بررسی طیف‌های پراش اشعه ایکس نشان داد که همه نمونه‌ها دارای ساختار رومبوهدرال هستند. با افزایش غلظت نیکل و لانتانیم ثابت شبکه‌ها از $a = 5/579$ و $c = 6/1865$ به $a = 5/583$ و $c = 6/1875$ بدست آمد، تغییر

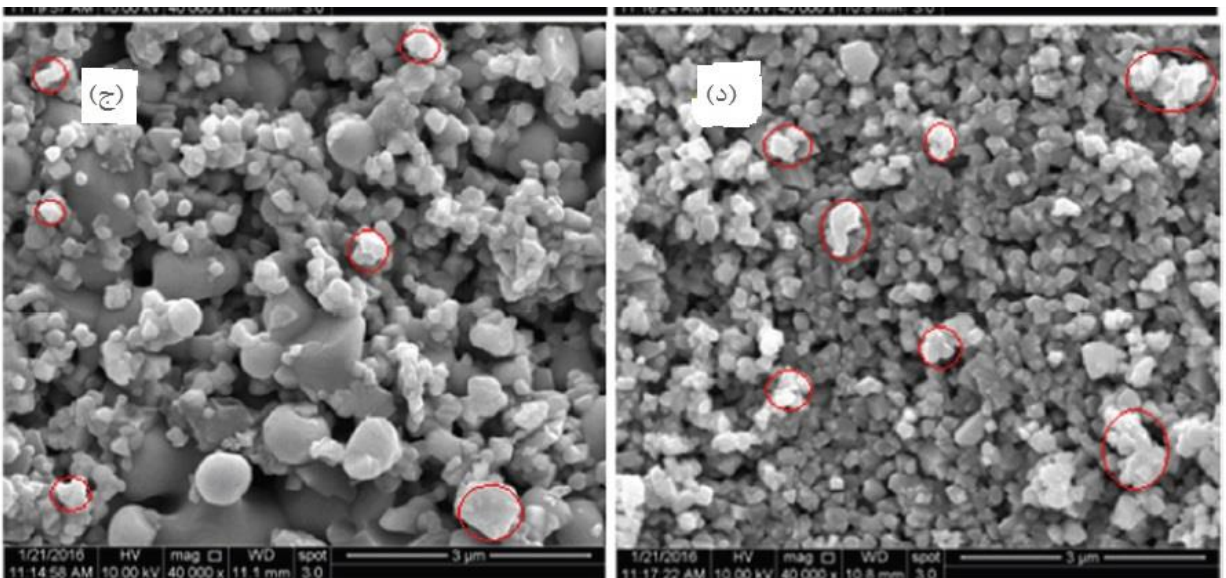
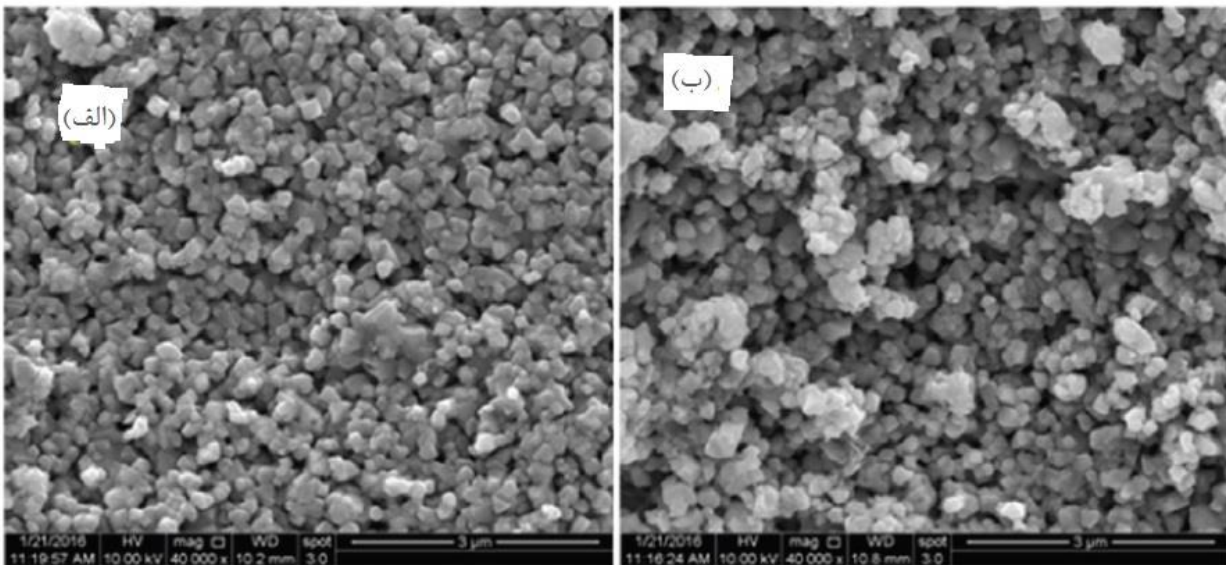
یافتند. همچنین با افزایش غلظت نیکل و لانتانیوم فاز ناخالصی $Bi_{25}FeO_{39}$ مشاهده شد. حضور این قله به فرار بودن بیسموت در ترکیب نسبت داده می‌شود.



شکل ۲-۲۴: الگوهای پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های $Bi_{0.9}La_{0.1}FeO_3$ ، $BiFe_{0.85}Ni_{0.05}O_3$ و

$Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{0.85}Ni_{0.05}O_3$ علامت ستاره قله فاز ناخالصی را نشان می‌دهد [۶۷].

در شکل ۲-۲۵ تصاویر SEM ثبت شده نشان داده شده است. تصاویر SEM نشان می‌دهند که نمونه‌ها از دانه‌های ریز و نامنظم تشکیل شدند و اندازه دانه‌ها در حدود ۵/۰ تا ۱/۲ میکرون می‌باشد که اندازه دانه‌های ماده‌ی خالص ۰/۸ میکرون بدست آمده است.

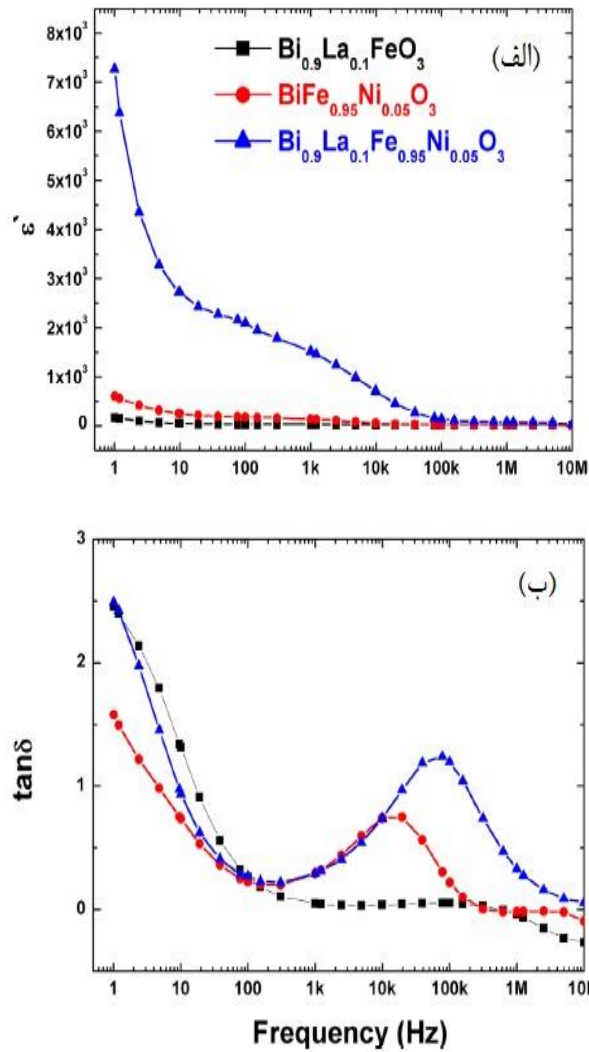


شکل ۲-۲۵: تصاویر SEM از نمونه‌ها الف) $BiFeO_3$ (ب) $Bi_{0.9}LaFeO_3$ (ج) $BiFe_{0.85}Ni_{0.05}O_3$ (د)

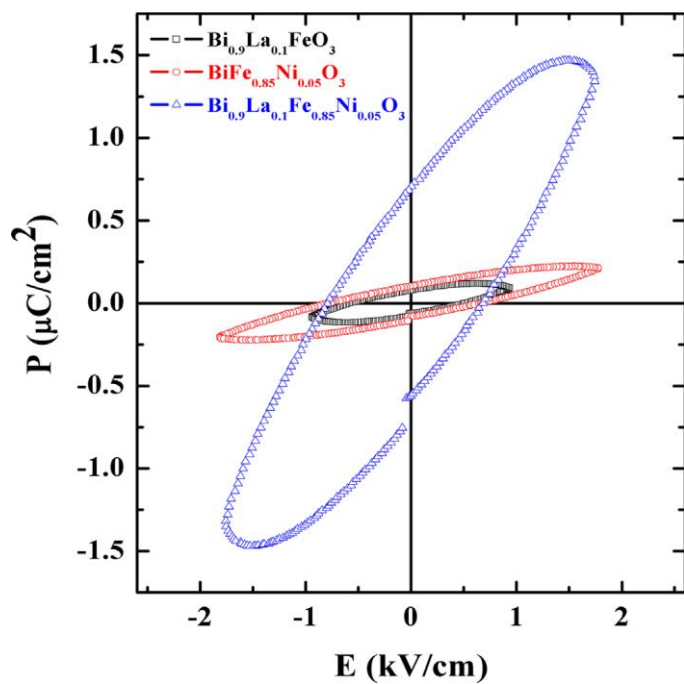


در شکل ۲-۲۶ الف) و ب) خواص دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک را برای نمونه‌ها نشان داده شده است. نشان می‌دهد که با افزایش فرکانس ثابت دی الکتریک کاهش پیدا کرده است که مربوط به پدیده‌ی واهلش دوقطبی‌هاست. دوقطبی‌های الکتریکی توانایی هم جهت شدن با میدان الکتریکی اعمالی در فرکانس بالا را ندارند. به طور کلی ثابت دی الکتریک به نحوه‌ی ساخت درصد خلوص، اندازه‌ی دانه و چگالی سرامیک‌ها بستگی دارد و منابع مهم در اتلاف دی الکتریک، حرکت دیواره‌ی

حوزه‌ها و هدایت الکتریکی می‌باشند. شکل ۲-۲۷-منحنی پسماند فروالکتریکی را برای نمونه‌های $Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{0.85}Ni_{0.05}O_3$ و $BiFe_{0.85}Ni_{0.05}O_3$ ، $Bi_{0.9}LaFeO_3$ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت پسماند، قطبش باقی مانده و میدان وادرنده زیاد می‌شود.



شکل ۲-۲۶: مقدار ثابت دی الکتریک در فرکانس‌های مختلف برای نمونه‌های $Bi_{0.9}LaFeO_3$ ، $Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{0.85}Ni_{0.05}O_3$ و $BiFe_{0.85}Ni_{0.05}O_3$ (ب) اتلاف دی الکتریک بر حسب فرکانس [۶۷].



شکل ۲-۲۷: منحنی پسماند فروالکتریکی نمونه‌ها [۶۷].

فصل سوم

معرفی ابزارهای اندازه‌گیری و مشخصه -

یابی ساختاری و فرکانس الکتریکی

۳-۱- مقدمه

امکان بررسی ویژگی‌های مواد در پیشرفت روز افزون و هر چه بیشتر علوم و تجهیزات مدرن نقش بسزایی داشته‌است. امروزه این قابلیت با استفاده از تجهیزات و تکنیک‌های مشخصه‌یابی امکان پذیر شده است. بسیاری از پژوهشگران به دنبال یافتن ارتباط بین پارمترهای تجربی و خواص بدست آمده از لایه‌های نازک به منظور کاربردی‌تر شدن این ساختارها می‌باشند.

در این فصل به معرفی وسایل و ابزارهایی که در سنتز پودر فریت بیسموت و همچنین مشخصه‌یابی فیزیکی نمونه‌های تهیه شده مورد استفاده قرار گرفتند، پرداخته شده است. این ابزارها شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تفرق سنج پرتو ایکس (XRD)، طیف نگار منطقه (UV-VIS)، مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM)، (LCR)^۱، دستگاه مایکروویو، دستگاه پرس و ابزار اندازه‌گیری خاصیت فروالکتریک می‌باشند.

۳-۲- میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM)^۲

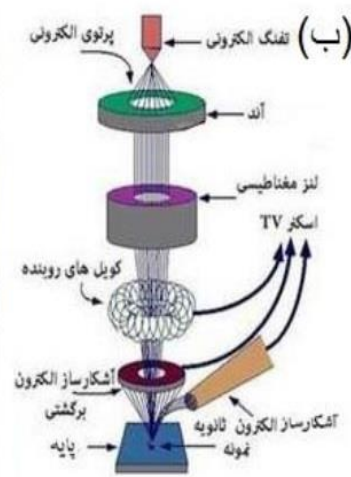
در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی اثر میدانی از اعمال یک میدان الکتریکی قوی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل‌زنی استفاده می‌شود (شکل ۳-۱). اعمال یک میدان الکتریکی قوی بر سطح فلز سبب کاهش ارتفاع سد پتانسیل الکترون شده و احتمال تونل‌زنی از سطح فلز افزایش می‌یابد. بدین ترتیب شار بزرگی از الکترون‌ها فراهم می‌گردد. در این فرایند مقدار بار گسیل شده به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای بدست آوردن بهره هر چه بیشتر برای تولید جریان الکتریکی لازم است از فلزی با نوک تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلا بسیار بالا نیاز است.

الکترون‌های ایجاد شده را می‌توان به کمک میدان‌های مغناطیسی (موسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه الکترونی با ماده الکترون‌های ثانویه تولید می‌شوند. علاوه بر الکترون‌های ثانویه

¹ inductancecapacitanceresistance

² Field Effect Scanning Electron Microscope (FESEM)

الکترن‌های پس‌پراکنده شده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترون‌های ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می‌شوند، حاوی اطلاعاتی از توپوگرافی سطح نمونه هستند، درحالی‌که پرتو الکترون‌های پس-پراکنده شده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می‌باشند [۶۸]. در آماده‌سازی مواد نارسانا معمولاً سطح نمونه را با لایه‌نازکی از کربن، طلا، یا آلایز طلا پوشش می‌دهند. علت این امر آن است که باید بین نمونه و پایه، اتصال الکتریکی برقرار شود. در مورد نمونه‌های پودری باید ابتدا آنها بر روی یک لایه نازک رسانا پخش و کاملاً خشک نمود. نمونه‌ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول‌های پاک‌کننده آلی و لایه‌های روغنی باقی‌مانده باشند.



شکل ۳-۱: (الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی

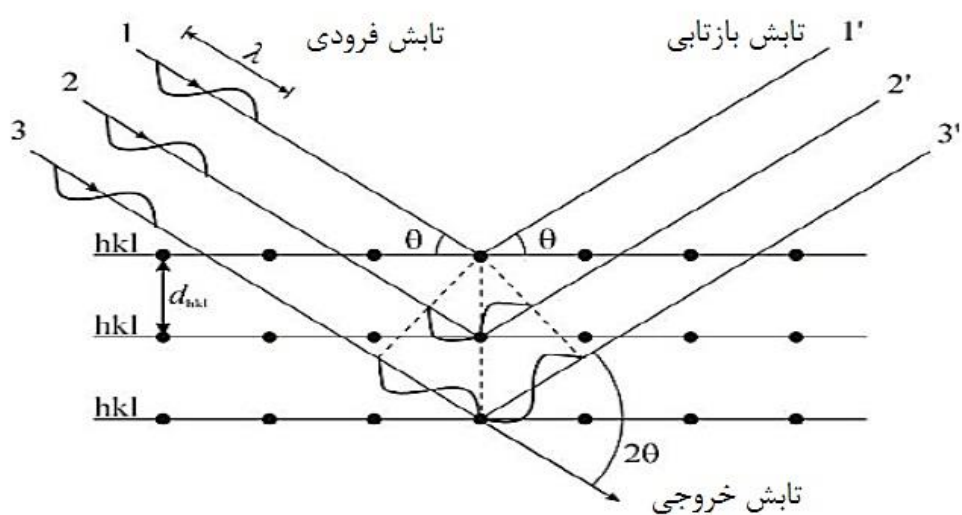
(*FESEM : Hitachi S-4160*) استفاده شده در اینکار. (ب) یک طرح‌وار از اجزاء اصلی یک میکروسکوپ

الکترونی روبشی که در آن مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه نشان داده شده است.

۳-۳- پراش پرتو ایکس (*XRD*)

برای مطالعه ساختار مواد بلوری از پراش پرتو X استفاده می‌شود. پراش پرتو X در طیف الکترومغناطیس در محدوده بین پرتو گاما و فرابنفش قرار دارد. با استفاده از این روش می‌توان اطلاعاتی نظیر فازهای تشکیل شده، نوع ساختارهای بلوری، ثابت‌های شبکه بلوری، اندازه بلورک‌ها به

دست آورد. برای یک ماده خالص، الگوی پراش پرتو X ، همانند اثر انگشت برای آن ماده است. با استفاده از این پایگاه داده موسوم به $JCPDS$ ^۱ و به کمک روش تطبیق و جستجو می‌توان ترکیب هر ماده را مشخص نمود. خواص اپتیکی و الکتریکی لایه‌ها تا حد زیادی تحت تاثیر طبیعت بلوری لایه‌ها قرار می‌گیرند. پراش پرتو X وسیله‌ی است برای مطالعه آرایش اتم‌ها در بلورهاست، که در سال ۱۹۱۲ توسط فون لاوه کشف و در سال ۱۹۱۳ توسط ویلیام هنری و ویلیام لورنتس براگ برای بررسی بلورها به کار گرفته شد. بررسی کمی این آرایش مستلزم آن است که طول موج پرتوهای X معلوم باشد. قانون براگ^۲ تعیین کننده‌ی شرایطی است که در آن خروج باریکه‌های پراشیده‌ی پرتو X از بلور امکان دارد. این روش براساس خواص طول موجی اشعه X استوار است. شبکه‌ی بلوری یک مجموعه‌ی از صفحات موازی را تشکیل می‌دهد. هنگامی که موج فرودی به خانواده‌ی از صفحات می‌تابد برای هر یک از این صفحه‌ها بازتابش آینه‌وار در زوایای مشخصی اتفاق می‌افتد. بازتابش پرتو ایکس از این صفحات متوالی منجر به تداخل سازنده یا ویرانگر امواج می‌شود. در حالت تداخل سازنده شکل ۲-۳ با استفاده از فرمول براگ، رابطه (۱-۳) می‌توان فاصله صفحات بلوری را بدست آورد. [۶۹].



شکل ۲-۳: یک طرح‌وار از نمونه پراش از صفحات بلوری.

^۱ Joint Committee of Powder Diffraction Society

^۲ Bragg's Law

$$2d_{(hkl)} \sin(\theta) = n\lambda \quad (1-3)$$

در این رابطه $d_{(hkl)}$ فاصله‌ی بین صفحات بلوری مشخص شده با اندیس‌های میلر (hkl) ، λ طول موج پرتوهای فرودی، n مرتبه‌ی پراش (عدد صحیح) و θ زاویه‌ی براگ است. اکنون با معلوم شدن d و با استفاده از روابط (۲-۳) و (۳-۳) زیر به ترتیب می‌توان ثابت‌های شبکه ساختارهای شش‌گوشی و مکعبی را بدست آورد [۷۰].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + kh + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-3)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right] \quad (3-3)$$

در فیزیک لایه‌های نازک از الگوی پراش پرتو ایکس برای اندازه‌گیری دقیق پارامترهای وابسته به شبکه استفاده می‌شود، که از این جمله می‌توان به تعیین فازهای بلوری، جهت‌گیری صفحات بلوری، ثابت‌های شبکه‌ای، اندازه بلورک‌ها و همچنین شناسایی فازهای تشکیل شده با استفاده از اطلاعات موجود در بانک‌های اطلاعاتی اشاره کرد. در این دستگاه لایه‌های مورد بررسی در محل معینی قرار گرفته و پرتویی با خط تابش $CuK\alpha$ (برابر با طول موج $1/54 \text{ \AA}$) به جهت آنها گسیل می‌شود. قابل چرخش بودن نگهدارنده لایه این امکان را فراهم می‌کند تا پرتوی فرودی بتواند سطح نمونه را در بازه‌ی تا محدوده‌ی زاویه‌ای ($10-70^\circ = 2\theta$) جاروب کند. اندازه بلورک‌ها (D) برای نمونه را می‌توان از فرمول دبای-شرر^۱ را بدست آورد. [۷۱].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4-3)$$

در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس، β پهنا در نیم بیشینه، θ زاویه‌ی پراش براگ و k ثابت (تقریباً برابر با ۰/۹) می‌باشد. شکل ۳-۳ یک دستگاه پراش پرتو ایکس را نشان می‌دهد که در این پایان-نامه برای اندازه‌گیری‌های XRD استفاده شد.

¹ Debye-Scherrer



شکل ۳-۳: تصویری از یک دستگاه پراش پرتو X مدل $Bruker - AXS$ در استفاده شده در این پایان نامه

برای اندازه‌گیری‌های XRD

از نتایج مربوط به آنالیز ساختاری نمونه‌ها، می‌توان کمیت‌های دیگری مانند کرنش (ϵ) و چگالی در رفتگی (δ) را محاسبه کرد. کمیت کرنش (ϵ) با استفاده از اطلاعات مربوط به قله‌های پراش از رابطه‌ی (۵-۳) بدست می‌آید [۷۲].

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (۵-۳)$$

همچنین چگالی در رفتگی‌ها (δ) (تعداد در رفتگی‌ها در واحد حجم بلور) از رابطه‌ی (۶-۳) بدست می‌آید [۷۲].

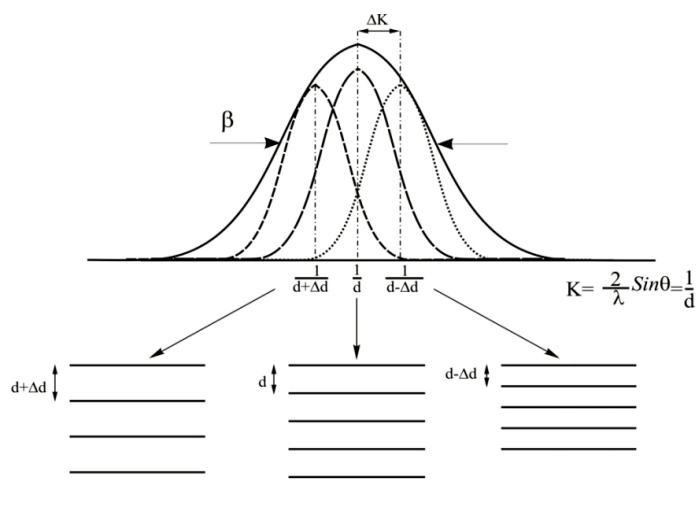
$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (۶-۳)$$

در این رابطه D ابعاد بلورک است. کاهش اندازه‌ی بلورک‌ها سبب افزایش عرض قله‌های پراش و کاهش شدت آن شده و بر اثر جهت‌گیری ترجیحی دانه‌ها در ساختار، شدت برخی از قله‌ها افزایش و

برخی دیگر کاهش می‌یابد. همچنین تغییر کسر حجمی فازهای موجود در زیر ساختار تغییراتی را در شکل تابع شدت قله ایجاد می‌نماید. از این رو تعیین تابع شدت قله‌های پراش و مطالعه‌ی تغییرات آنها، اطلاعات مفید و موثری از ساختار مواد به دست می‌دهد. یکی از ایرادهای استفاده از روش شرر برای محاسبه اندازه بلورک‌ها این است که پهن‌شدگی قله‌ها را تنها به اندازه بلورک‌ها مربوط می‌کنند در حالیکه مطالعات نشان می‌داد پهنای قله علاوه بر اندازه بلورک به کرنش‌های شبکه بلوری هم مربوط است. ویلیامسون و هال اندازه بلورک‌ها و کرنش‌های درون شبکه‌ای را عامل پهن‌شدگی قله‌های حاصل از پراش پرتو ایکس معرفی کردند (شکل ۳-۵). براساس نظر ارائه شده توسط ویلیامسون-هال عرض قله در نصف شدت بیشینه تابعی از اندازه بلورک و همچنین کرنش‌های درون شبکه‌ای است:

$$\beta = \beta_s + \beta_D \quad (9-3)$$

در این رابطه β_D و β_s به ترتیب پهن‌شدگی قله بر اثر اندازه بلورک و کرنش‌های شبکه‌ای است. براساس معادله استوکس سهم اندازه بلورک در پهن‌شدگی قله (β_s) برابر با عکس اندازه دانه، ($\frac{1}{D}$) است.



شکل ۳-۴: پهن شدن قله حاصل از پراش پرتو ایکس بر اثر کرنش‌های شبکه‌ای در مدل

ویلیامسون-هال

کرنش‌های شبکه‌ای سبب کاهش و یا افزایش فاصله بین صفحات بلوری می‌شوند. براساس قانون براگ با تغییر فاصله‌ی بین صفحات بلوری زاوایی قله‌های پراش تغییر می‌کند. از این رو تغییر فاصله‌ی بین صفحات بلوری می‌تواند منجر به پهن‌شدگی قله‌های پراش گردد.

برای تعیین اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش از رابطه ویلیام سون-هال ۷-۳ نیز می‌توان استفاده نمود [۷۳]. این رابطه به شکل زیر است:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (7-3)$$

در این رابطه β پهنای قله پراش در نصف بیشینه، D اندازه بلورک، ε کرنش شبکه و λ طول موج مورد استفاده می‌باشند. اگر داده‌های مربوط به کمیت $\beta \cos \theta$ بر حسب کمیت $\sin \theta$ برای چندین قله در الگوی پراش پرتو ایکس را بدست آورده و نمودار $\beta \cos \theta - \sin \theta$ را بر این نقاط رسم نمود سپس می‌توان از روی شیب این نمودار مقدار کرنش و از روی عرض از مبدا آن اندازه بلورک تعیین نمود.

۳-۴- طیف جذب اپتیکی

با استفاده از طیف جذب اپتیکی نمونه و روابط فیزیکی مربوطه می‌توان برخی از پارامترهای وابسته به خصوصیات اپتیکی ماده از جمله گاف نواری نمونه را به دست آورد. یک نمونه دستگاه طیف سنج ($UV-VIS$)^۱ در شکل (۳-۶) نشان داده شده است.

^۱ Spectrometer



شکل ۳-۶: الف) نمونه‌ای از یک دستگاه اسپکتروفوتومتر $UV-VIS$ مدل $shimadzo-1800$ مستقر

در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ب) جایگاه‌های نمونه‌های شاهد و مرجع.

هرگاه انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) با گاف نواری^۱ برابر یا بیشتر از آن باشد، این انرژی جذب شده الکترون‌ها از نوار ظرفیت به حالت‌های خالی در نوار رسانش برانگیخته می‌شوند. فرایند جذب در نیمرساناها به نوع گاف نواری ماده (مستقیم یا غیر مستقیم) بستگی دارد. رابطه ضریب جذب (α) با گاف نواری ماده (E_g) طبق فرمول (۳-۱۰) داده می‌شود [۷۴].

$$(ah\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (3-10)$$

این رابطه A مقداری ثابت و m برای نمونه با گاف نواری مستقیم برابر ۲ و برای نمونه با گاف نواری غیر مستقیم برابر ۰/۵ می‌باشد. به کمک این معادله می‌توان با رسم منحنی $(ah\nu)^m$ بر حسب $h\nu$ و برونمایی قسمت خطی منحنی با محور افقی، مقدار گاف نواری را برای هر نمونه را به دست آورد [۷۴].

^۱ Bandgap

برای به دست آوردن ضریب جذب از قانون بیر-لمبرت (رابطه ۳-۱۱) استفاده شد:

$$a = 2.303 \frac{A}{t} \quad (۳-۱۱)$$

که در این رابطه A جذب اپتیکی، t ضخامت نمونه و a نیز ضریب جذب نوری است [۷۵].

۳-۵- دستگاه میکروویو

در سنتز نمونه‌ها به روش میکروویو از یک دستگاه میکروویو مدل $NR/01$ $LG-CC-3081$ با فرکانس $2/45 GHz$ موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد. شکل (۳-۷) دستگاه میکروویو استفاده شده در این پایان‌نامه را نشان می‌دهد. این دستگاه شامل قسمت‌های زیر می‌باشد:

الف- درب محفظه شیشه‌ای با قابلیت مشاهده درون محفظه از بیرون و فرایند سنتز است.

ب- محفظه داخلی شامل یک صفحه شیشه‌ای دایره‌ای است که بر روی یک غلتک قابل چرخش با فرکانس ثابت است.

و همچنین درون محفظه روزنه‌هایی است که گاز متصاعد شده از فرایند سنتز قابل هدایت به بیرون است و به نوعی هوای داخل را تهویه می‌کند. داخل محفظه شامل لامپ ساطع کننده امواج ریز است.

ج- بر روی دستگاه کلیدهای کنترلی مختلفی با قابلیت تنظیم از جمله توان امواج ریز، زمان فرایند، دکمه شروع و پایان فرایند و برخی دیگر نیز وجود دارد.

سرعت افزایش دما و یکنواختی گرم شدن نمونه، مصرف انرژی کمتر و امکان تهیه نمونه‌هایی با کیفیت مناسب از مزایای استفاده از این روش می‌باشد.



شکل ۳-۷: دستگاه میکروویو موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۶- دستگاه کندوپاش^۱

کندوپاش کاتدی یک روش فیزیکی مناسب برای رشد لایه‌های نازک و نانو ساختار است. در شکل (۳-۸) نمونه‌ای از یک دستگاه کندوپاش رومیزی ساخت شرکت پوشش‌های نانو ساختار مدل DSR ۱ موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نشان داده شده است.

فرآیند کندوپاش در یک محفظه خلأ صورت می‌گیرد. ابتدا سیستم به وسیله پمپ‌های خلأ تا فشار حداقل 10^{-6} تور تخلیه می‌شود. خود فرآیند کندوپاش در تخلیه تابان و در فشاری بین 10^{-2} تا 10^{-3} تور انجام می‌شود. به ماده‌ی هدف (به عنوان کاتد) یک ولتاژ قوی منفی (در حدود چند کیلو ولت) متصل است در حالی که از زیر لایه به عنوان آند در سیستم استفاده می‌شود. به این ترتیب با اعمال اختلاف پتانسیل، یک تخلیه الکتریکی در اتم‌های گاز صورت می‌گیرد که به موجب آن یک محیط پلاسمایی بین هدف و زیر لایه ایجاد می‌گردد. برای ابقای تخلیه تابان گاز خنثی، که معمولاً آرگون

^۱ Sputtering

می‌باشد، از طریق یک شیر سوزنی (کنترل کننده شار جرمی گاز) وارد محفظه کندوپاش شده و عمل تخلیه صورت می‌گیرد. یون‌های مثبت گاز خنثی که در فرآیند تخلیه ایجاد می‌شود، به سمت کاتد شتاب می‌گیرند و با ماده هدف (کاتد) برخورد می‌کنند.



شکل ۳-۸: الف) نمونه‌ای از یک دستگاه کندوپاش موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) محل قرارگیری نمونه (ج) پهنای الکتروود.

در اثر برخورد این یون‌ها به ماده هدف ذراتی که عمدتاً خنثی هستند به دلیل انتقال تکانه از کاتد به بیرون پرتاب می‌شوند. این ذرات از گاز گذشته و روی زیرلایه انباشت می‌شوند. در بعضی موارد برای سنتز یک ترکیب خاص، علاوه بر ماده‌ی هدف از یک یا چند گاز واکنشی استفاده می‌شود. به عنوان مثال معمولاً برای تولید لایه‌های اکسیدی و نیتریدی به ترتیب از گازهای اکسیژن و نیتروژن به عنوان گازهای واکنشی استفاده می‌شود. در این کار برای الکتروودگذاری نمونه‌ها از روش کندوپاش استفاده شد.

۳-۷- دستگاه پرس

برای ساختن قرص از نمونه‌های پودری تهیه شده از یک دستگاه پرس موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود، که در شکل (۳-۹) نشان داده شده است استفاده شد. با تراش بر روی بدنه‌ای از جنس فولاد، قالبی استوانه‌ای به قطر داخلی ۱۵ میلی‌متر ساخته شد که جهت انجام پرس بر روی جایگاه قطعه پرس شونده قرار داده می‌شود. این قالب قبل از پرس کردن با مایع ظرف شویی، آب مقطر، اتانول و در نهایت با استون به‌خوبی شستشو داده می‌شود.



شکل ۳-۹: نمونه‌ای از یک دستگاه پرس موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۸- کوره الکتریکی

برای انجام خشک‌سازی اولیه نانو پودرها (روش سنتز خود احتراقی و سل-ژل)، بازپخت نانو پودرها و قرص‌ها از کوره محفظه‌ای (شکل ۳-۱۰) موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه شاهرود استفاده شد.



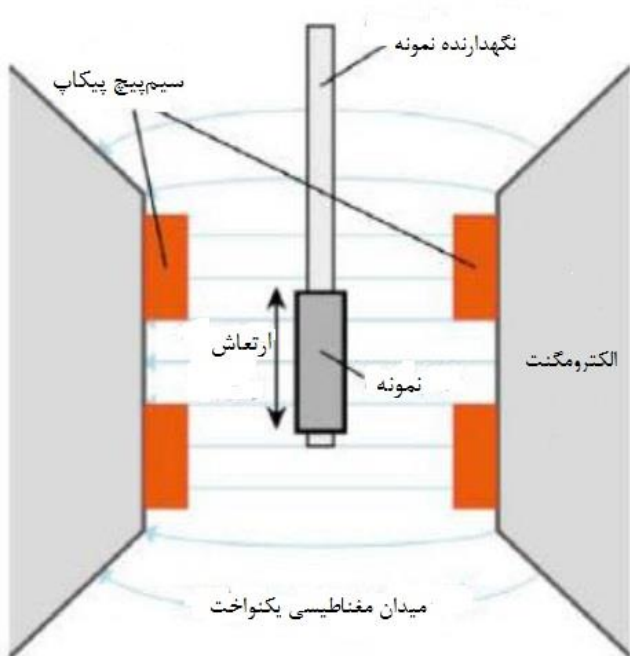
شکل ۳-۱۰: کوره الکتریکی موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۹- مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی^۱ (VSM)

به مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی مغناطیس سنج فونر نیز گفته می‌شود. مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی بر پایه تغییر شار در یک پیچه زمانی که ارتعاش یک نمونه مغناطیده در نزدیکی آن می‌باشد کار می‌کند. از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی برای اندازه‌گیری حلقه‌های پسماند، تغییر مغناطش با دما استفاده می‌شود. همانطور که در شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است، قسمت اساسی این دستگاه شامل یک آهنربای بزرگ است که می‌تواند یک میدان مغناطیسی قابل توجه تولید کند. دو سیم پیچ به دو قطب این آهنربا متصل بوده و می‌تواند نمونه قرار داده شده روی نگهدارنده نمونه را در راستای عمود بر میدان با فرکانس خاصی به ارتعاش در آورد. شار عبوری از سیم پیچ‌ها با ارتعاش نمونه تغییر می‌کند. این تغییر شار که با مغناطش نمونه متناسب است تقویت شده و به کامپیوتری که تمام فرایند را کنترل می‌کند، فرستاده می‌شود. برای چنین سیستمی کالیبراسیون مغناطش بسیار مهم است. از

^۱ Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

یک نمونه مرجع که مغناطش آن مشخص است برای این کار استفاده می‌شود و سیستم براساس آن کالیبره می‌گردد.



شکل ۳-۱۱: مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) [۷۶].

۳-۱۰- دستگاه LCR^۱

دستگاه LCR جهت اندازه‌گیری دقیق قطعات الکترونیک از جمله اندازه‌گیری ظرفیت القایی، اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی و همچنین ظرفیت خازن دارای اهمیت ویژه‌ای در صنایع می‌باشد همچنین چندین پارامتر بصورت همزمان اندازه‌گیری می‌کند از جمله مقاومت الکتریکی، ظرفیت خازن، ثابت دی الکتریک می‌باشد و قابلیت انتخاب ولتاژ بصورت پیوسته و همچنین قابلیت انتخاب امپدانس خروجی از قابلیت‌های دستگاه می‌باشد (شکل ۳-۱۲).

^۱ inductancecapacitanceresistance



شکل ۳-۱۲: یک تصویر از دستگاه *LCR* متر استفاده شده در این پایان نامه

فصل چہارم

سنتز نمونہ

نتیجہ و بحث

۴-۱- مقدمه

در این فصل ابتدا به روش سنتز نانو ذرات فریت بیسموت به روش سل-ژل و مایکروویو پرداختیم. سپس نتایج اندازه‌گیری‌های مورد نظر برای بررسی خواص ساختاری، اپتیکی، مغناطیسی، الکتریکی و فروالکتریکی نمونه‌ها ارائه و مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌اند.

۴-۲- سنتز نانو ذرات و فیلم‌های نازک فریت بیسموت به روش سل-ژل

در سنتز نانو ذرات و فیلم‌های نازک $BiFeO_3$ میزان خلوص نمونه‌های تهیه شده از نظر کاربردی از اهمیت چشمگیری برخوردار است. غلظت محلول یا مولاریته مواد مورد استفاده سهم عمده‌ای در کنترل رشد نانو ساختارها برعهده دارد.

۴-۲-۱ آماده سازی زیر لایه

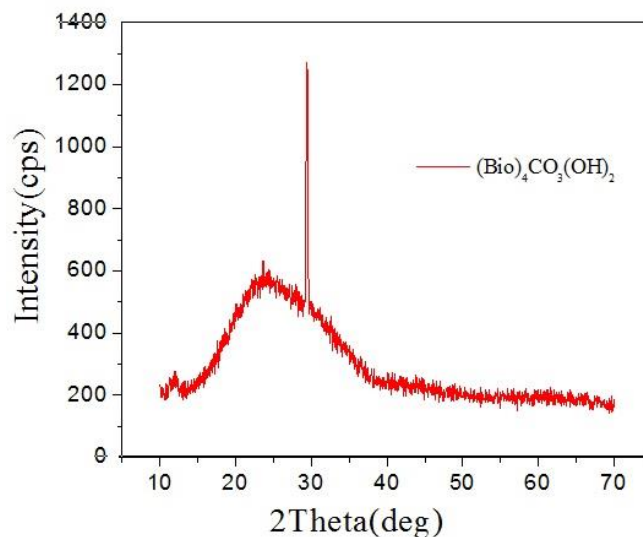
زیر لایه به عنوان یک سنتز مناسب برای تهیه لایه نازک عمل می‌کند، لیکن باید به گونه‌ای انتخاب شود که از استقامت مکانیکی کافی برخوردار باشد. همچنین زیر لایه باید عاری از هرگونه ناخالصی و آلودگی باشد. در این کار از زیر لایه‌های شیشه‌ای برای تهیه لایه‌های نازک فریت بیسموت استفاده شد. برای تمیز کردن زیر لایه‌ها ابتدا آنها را با آب مقطر و مایع ظرفشویی شسته و سپس به مدت ۶ دقیقه در دستگاه التراسونیک حاوی آب مقطر قرار داده شدند. مجدداً "زیر لایه‌ها، با آب مقطر شسته شده و در دستگاه التراسونیک حاوی محلول اتانول و استون قرار داده شدند. پس از خروج از دستگاه التراسونیک، زیر لایه‌ها با گاز بی اثر نیتروژن خشک‌سازی شدند.

در سنتز به روش سل-ژل ابتدا نیترات آهن ۹ آبه و نیترات بیسموت ۵ آبه با نسبت مولی ۱:۱ در آب سه بار تقطیر حل شد، و محلول حاصل بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس اسید سیتریک با نسبت مولی ۱:۵ (نسبت به نیترات‌ها) به این ترکیبات اضافه گردید تا روی همزن مغناطیسی به‌طور کامل حل شوند. در ادامه محلول آبی آمونیاک را قطره قطره به محلول اضافه کردیم تا pH محلول به ۳ برسد. در این مرحله محلول سفید رنگی تشکیل شد که با ماندگاری ۴۸ ساعته به سل زرد رنگ

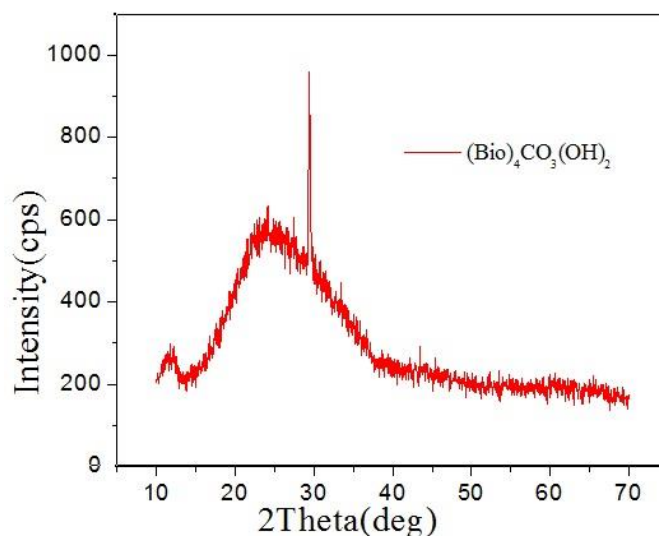
تبدیل گردید. آنگاه به روش چرخشی با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه فرایند لایه‌نشانی در مدت ۱۰ ثانیه روی زیر لایه‌های شیشه‌ای انجام شد. برای رسیدن به ضخامت کافی این فرایند ۴ بار تکرار شد. عمل لایه‌نشانی روی زیر لایه‌های شیشه‌ای با روش غوطه‌وری نیز انجام شد.

۳-۴ بررسی طیف پراش ایکس نمونه‌ها

برای مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها، طیف پراش اشعه ایکس آنها اندازه‌گیری شدند. طیف‌های پراش اشعه ایکس لایه‌های تهیه شده به روش‌های چرخشی و غوطه‌وری در شکل‌های ۱-۴ و ۲-۴ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که طیف‌های پراش اشعه X نشان می‌دهند همه نمونه‌ها، نمونه‌های آمورف بوده و تنها شاهد فازهای ناخالصی $(BiO)_4CO_3(OH)_2$ و Bi_2O_3 در لایه‌ها هستیم لیکن قله‌های مربوط به تشکیل ساختار فریت بیسموت در آنها مشاهده نمی‌شوند. با استفاده از روش سل-ژل و تحت شرایط رشد متفاوت نمونه‌های دیگری نیز تهیه شدند لیکن متأسفانه موفق به تهیه نمونه‌های دارای فاز خالص فریت بیسموت نشدیم. لذا در ادامه برای تهیه نمونه‌های فریت بیسموت مورد نظر از روش میکروویو برای تهیه نانو ذرات فریت بیسموت خالص و آلاییده استفاده شد که در ادامه به آن اشاره شده است.



شکل ۴-۱: طیف پراش اشعه ایکس نوعی برای لایه‌های ناز فریت بیسموت تهیه شده به روش سل-ژل چرخشی



شکل ۴-۲: طیف پراش اشعه ایکس نوعی برای لایه نازک فریت بیسموت تهیه شده به روش سل-ژل غوطه‌وری

۴-۴- سنتز نانو ذرات فریت بیسموت به روش میکروویو

برای تهیه نمونه‌ها به روش میکروویو از نمک نیترات‌های فلزی به عنوان منبع کاتیون، اسید نیتریک ۶۵٪ و اسید اوره به عنوان منبع سوخت استفاده شد. خلوص تمامی مواد اولیه مورد استفاده بالای ۹۹٪ و ساخت شرکت مرک آلمان بودند. در روند تهیه نمونه‌ها از آب سه بار تقطیر به‌عنوان حلال استفاده شد. در جدول ۴-۱ مشخصات مواد اولیه به‌کار رفته آمده است.

جدول ۴-۱: مواد اولیه مورد استفاده شده در سنتز پودر نانوذرات فریت بیسموت

نام ماده	نام/ترکیب شیمیایی	جرم مولی (g/mol)
نیترات بیسموت ۵ آب	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	۴۸۵/۰۷
نیترات آهن ۹ آب	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	۴۰۴
نیترات نیکل ۶ آب	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	۲۹۰/۸۱
اسید نیتریک	HNO_3	۶۳/۰۱
اسید اوره	$CO(NH_2)_2$	۶۰/۰۶
اسید سیتریک	$C_6H_8O_7$	۲۱۰/۱۴

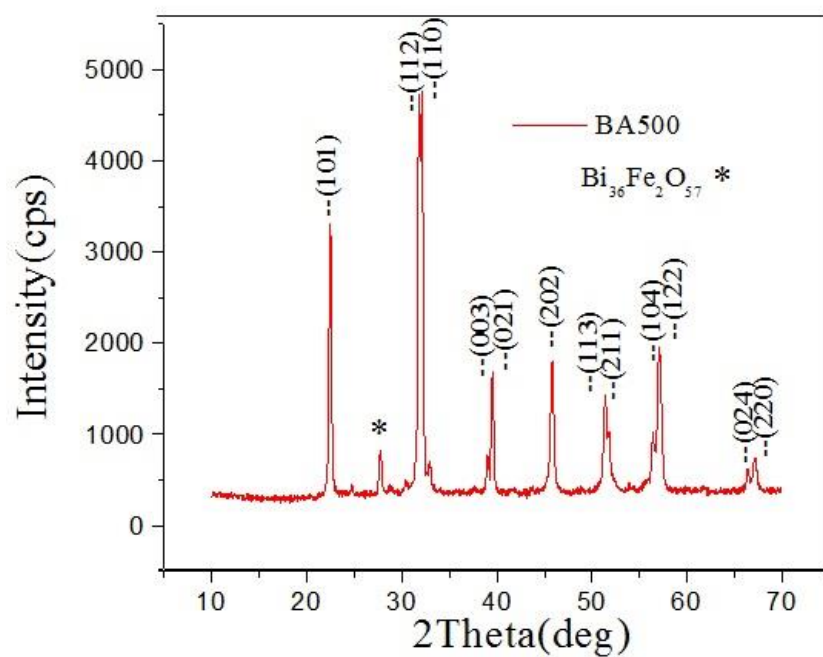
در سنتز به روش مایکروویو ابتدا نیترات آهن و بیسموت با نسبت مولی ۱:۱ در مقدار مشخصی از آب مقطر سه بار تقطیر حل شد و بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و سپس اسیدنیتریک ۶۵٪ و اوره به ترکیبات اضافه شدند. همزن مغناطیسی در دمای $65^{\circ}C$ نگه داشته شد. در این مرحله یک محلول روشن و بدون رسوب تشکیل شد که در شکل ۳-۴ نشان داده شده است. پس از این مرحله محلول را در یک دستگاه مایکروفر با توان 720 W و به مدت ۲۰ دقیقه قرار دادیم تا با تابش امواج ریز پودر مورد نظر حاصل شود. پودر بدست آمده در این مرحله دو دمای $500^{\circ}C$ و $600^{\circ}C$ کلسینه و بازپخت شدند. این نمونه‌ها به ترتیب با علائم $BA500$ و $BA600$ نامگذاری شدند.



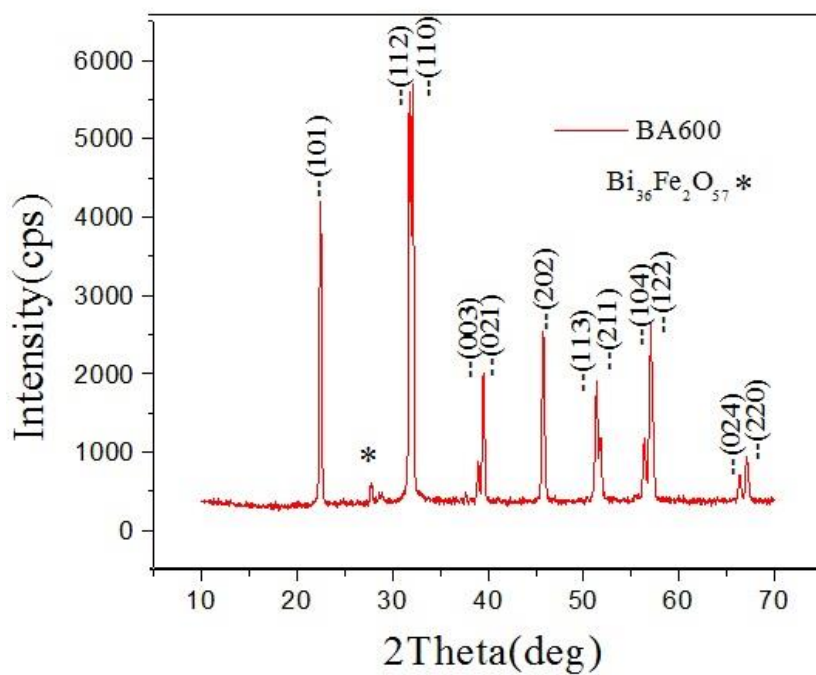
شکل ۳-۴: بشر حاوی محلول بی رنگ و بدون رسوب اولیه.

۱-۴-۴ بررسی طیف پراش پرتو X نمونه‌ها

اندازه‌گیری‌های XRD طیف‌های پراش اشعه ایکس این نمونه‌ها در شکل‌های ۴-۴ و ۴-۵ نشان داده شده‌اند.



شکل ۴-۴: طیف پراش اشعه ایکس فریت بیسموت کلسینه شده در دمای 500°C نمونه (BA500).



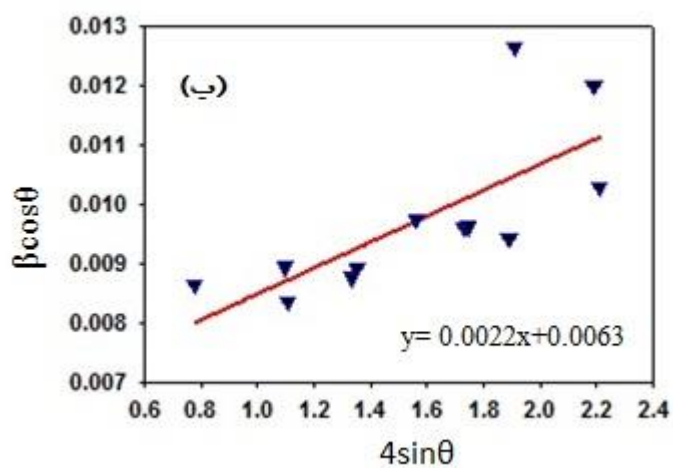
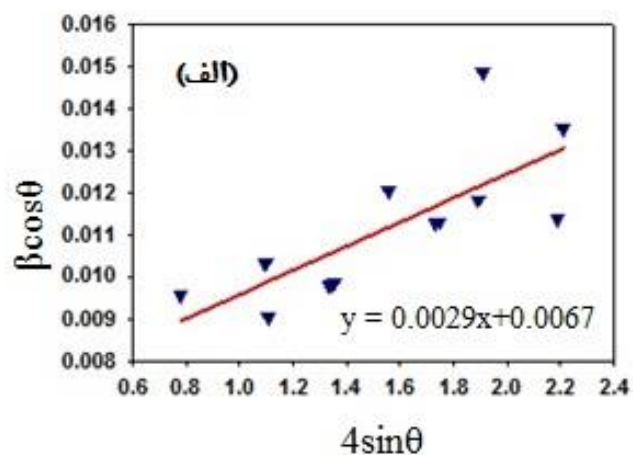
شکل ۴-۵: طیف پراش اشعه ایکس فریت بیسموت کلسینه شده در دمای 600°C BA600

تمامی قله‌های مشاهده شده در طیف‌های پرتو پراش ایکس هر دو نمونه (به جز قله‌ای که با علامت ستاره مشخص شده است) مربوط به تشکیل فاز رومبوهدرال فریت بیسموت با گروه فضایی R3C می‌باشد که با شماره کارت استاندارد ۷۱-۲۴۹۴ JCPDS مطابقت دارد. پارامترهای شبکه بلوری (a, c) با استفاده از روابط $(2-3)$ و $(3-4)$ و همچنین اندازه متوسط بلورک‌ها با استفاده از موقعیت زاویه‌ای و پهنای قله‌های (101) ، (123) و (112) به کمک رابطه شرر محاسبه شدند. نتایج این محاسبات در جدول ۲-۴ آمده است. مقایسه طیف‌های پراش پرتو X نتایج نمونه $BA500$ با نمونه $BA600$ نشان می‌دهد که با افزایش دمای کلسینه، اندازه بلورک‌ها نیز افزایش یافته و بلورینگی نمونه بهبود پیدا می‌کند. همچنین با افزایش دمای کلسینه ثابت شبکه c اندکی کاهش و ثابت شبکه a اندکی افزایش می‌یابد که نتایج ثابت شبکه‌ها با نتایج گروه وانگ و همکاران در مطابقت است [۵۳].

جدول ۲-۴: نتایج حاصل از داده‌های طیف پراش اشعه ایکس

نمونه	$BA500$	$BA600$
اندازه بلورک (nm)	۳۲/۵	۳۶/۷
ثابت شبکه a (\AA)	۵/۵۸۰	۵/۵۸۷
ثابت شبکه c (\AA)	۶/۹۳۵	۶/۹۲۷
چگالی در رفتگی (10^{-4})	۶/۸۳۸	۵/۳۸۲

به منظور دریافت اطلاعات بیشتر در مورد خواص ساختاری نمونه‌ها، اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش در شبکه بلوری از روش ویلیامسون-هال مطابق رابطه $(3-7)$ نیز محاسبه شدند. این محاسبات در جدول $(3-4)$ گزارش شده است. همچنین نمودارهای $\beta \cos \theta - 4 \sin \theta$ مربوط به نمونه‌های $BA500$ و $BA600$ به ترتیب در شکل‌های ۴-۶ الف و ب نشان داده شده است.



شکل ۴-۶: منحنی‌های ویلیامسون-هال برای نمونه‌های فریت بیسموت کلسینه شده در دمای الف) برای نمونه الف)

ب) $BA500$ $500^\circ C$ (ب) $BA600$ $600^\circ C$.

نتایج گزارش شده در جدول ۳-۴ برای نمونه‌های $BA600$ و $BA500$ بر اساس رابطه ویلیامسون-هال

نیز نشان می‌دهد که با افزایش دمای کلسینه، اندازه بلورک‌ها افزایش و در نتیجه همانگونه که انتظار

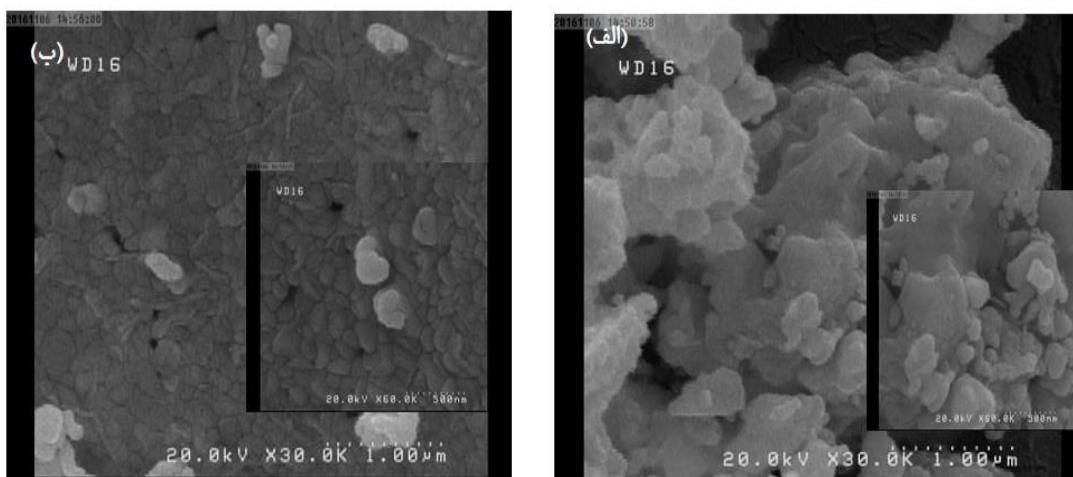
داریم کرنش در شبکه بلوری کاهش می‌یابد.

جدول ۴-۳: پارامترهای محاسبه شده از طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های BA500 و BA600

نمونه	BA500	BA600
اندازه متوسط بلورک- ها (nm) (±۰.۴٪)	۲۰/۷	۲۱/۸
مقدار کرنش	۰/۰۰۲۹	۰/۰۰۲۲

۲-۲-۴- بررسی تصاویر SEM

تصاویر SEM تهیه شده از نمونه‌های پودری فریت بیسموت (BA500 و BA600) در شکل (۴-۷) نشان داده شده است. بررسی این تصاویر نشان می‌دهد که نانو ذرات فریت بیسموت به صورت کلوخه-ای و کروی رشد یافته و توزیع ذرات نیز تقریباً یکنواخت است. اگر چه این یکنواختی برای نمونه فریت بیسموت کلسینه شده در دمای $600^{\circ}C$ کمی بهتر است. بررسی تصاویر SEM نمونه‌ها در مقیاس 500 nm نشان داد که برای نمونه BA600 مرز دانه‌ها واضح‌تر و توزیع ذرات یکنواخت‌تر است. با توجه به تصاویر اندازه متوسط دانه‌ها برای هر دو نمونه در حدود 50 nm می‌باشد.

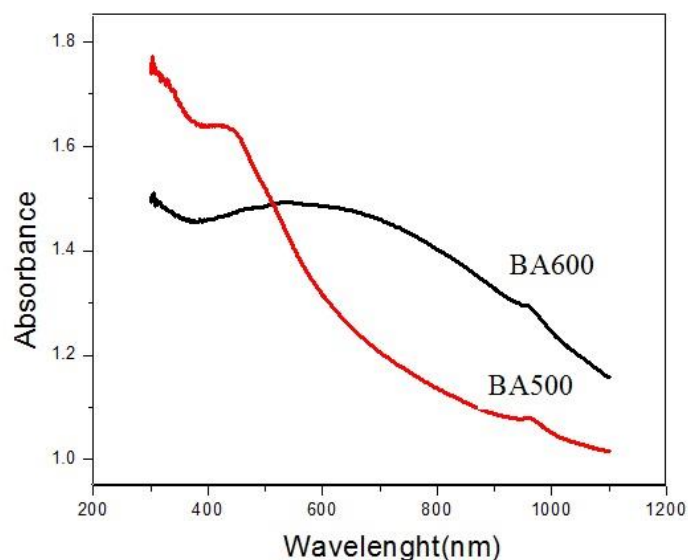


شکل ۴-۷: تصاویر SEM (الف) نمونه BA500 در مقیاس‌های $1\ \mu\text{m}$ و 500 nm ضمیمه شکل الف (ب) نمونه

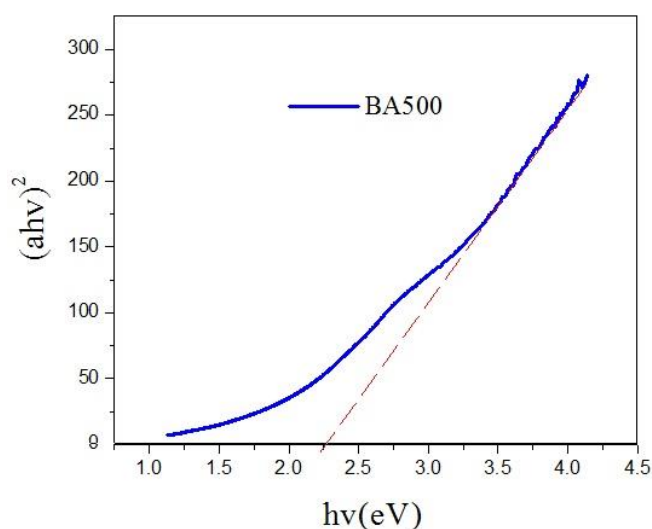
BA600 در مقیاس $1\ \mu\text{m}$ و 500 nm ضمیمه شکل ب

۴-۵- مشخصه یابی اپتیکی نمونه‌ها

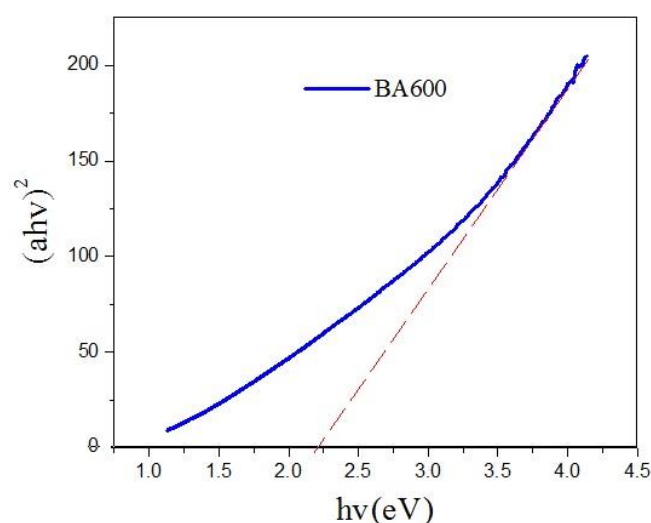
به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها، طیف جذب آنها با کمک دستگاه طیف سنج نوری در بازه طول موج nm ۱۱۰۰-۳۰۰ اندازه‌گیری شد. برای این اندازه‌گیری‌ها مقدار 0.1 گرم از پودر فریت بیسموت تهیه شده را در 10 میلی لیتر آب مقطر سه بار تقطیر به مدت 40 دقیقه در دستگاه التراسونیک پخش شدند و از این محلول برای اندازه‌گیری طیف جذب استفاده شد. ضخامت سلول استفاده شده برای اندازه‌گیری طیف جذب نمونه‌ها ($t=1\text{ cm}$) بود منحنی‌های جذب نمونه‌های $BA500$ و $BA600$ در شکل ۴-۸ نشان داده شده است. مقایسه طیف‌های جذب نشان می‌دهد رفتار منحنی جذب در نمونه $BA600$ نسبت به نمونه $BA500$ کمی متفاوت است. به این معنی که افزایش میزان جذب با افزایش انرژی فوتون فرودی برای نمونه $BA600$ در انرژی‌های کمتر به طور قابل توجهی با شیب تندتر اتفاق می‌افتد که این می‌تواند بیانگر این واقعیت باشد که به جذب با افزایش دمای کلسینه (در نمونه $BA600$) یک جابجایی قرمز از خود نشان می‌دهد بنابراین گاف نواری برای این نمونه نسبت به نمونه کلسینه شده در دمای 500°C ($BA500$) کاهش یافته است. از سوی دیگر افزایش میزان جذب در نمونه $BA600$ نسبت به نمونه $BA500$ در محدوده طول موجی nm ۵۰۰-۳۰۰ ممکن است به دلیل افزایش تعداد مرز دانه‌ها در این نمونه (به دلیل کوچکتر بودن اندازه بلورک-ها) بوده باشد. قله ضعیف مشاهده شده در موقعیت طول موجی nm ۹۶۶ در نمودار جذب هر دو نمونه مربوط به جذب توسط محلول آبی که نمونه‌های پودری در آن پخش شده‌اند می‌باشد.



شکل ۴-۸: منحنی‌های جذب نمونه‌های فریت بیسموت کلسینه شده در دماهای $500^{\circ}C$ و $600^{\circ}C$ طیف جذب نمونه ضریب جذب (α) نمونه‌ها با استفاده از رابطه (۳-۱۱) محاسبه گردید و سپس با استفاده از رابطه (۳-۱۰) و با اختیار کردن $m=2$ منحنی‌های $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ برای پیدا کردن گاف نواری مستقیم نمونه‌ها رسم شدند. این نمودارها در شکل‌های ۴-۹ و ۴-۱۰ به ترتیب برای نمونه‌های $BA500$ و $BA600$ نشان داده شده‌اند. مقادیر گاف نواری نمونه‌ها از برون‌یابی قسمت خطی این منحنی‌ها با محور انرژی بدست آمدند. مقادیر گاف نواری بدست آمده در جدول ۴-۴ گزارش شده است.



شکل ۴-۹: گاف اپتیکی نمونه $BA500$



شکل ۴-۱۰: گاف اپتیکی نمونه BA600

جدول ۴-۴: مقادیر گاف نواری نمونه‌های فریت بیسموت کلسینه شده در دمای $500^{\circ}C$ و $600^{\circ}C$

نمونه	BA500	BA600
گاف نواری (eV)	$2/248 \pm 0.7$	$2/208 \pm 0.1$

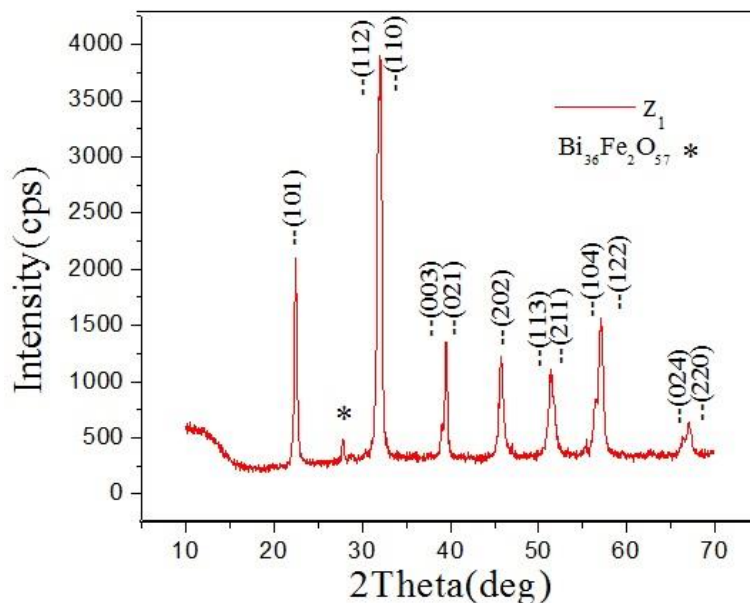
مقادیر بدست آمده برای گاف نواری نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دمای کلسینه گاف نواری از مقدار $2/248 eV$ برای نمونه BA500 به مقدار $2/208 eV$ برای نمونه BA600 کاهش می‌یابد که در محدوده مقادیر گزارش شده برای نمونه کپه‌ای فریت بیسموت بین ($2/1 - 2/7 eV$) می‌باشند [۷۷]. گروه وانگ و همکاران مقدار گاف نواری را برای نمونه‌های فریت بیسموت سنتز شده به روش سل-ژل $2/6 eV$ گزارش کرده‌اند [۵۳]. با افزایش دمای کلسینه مشاهده شد که اندازه بلورک‌ها افزایش می‌یابد. دلیل کاهش گاف نواری با افزایش اندازه بلورک ممکن است به دلیل اثر حبس کوانتومی رخ داده باشد.

۴-۶ سنتز نانو ذرات فریت بیسموت آلائیده با نیکل به روش مایکروویو

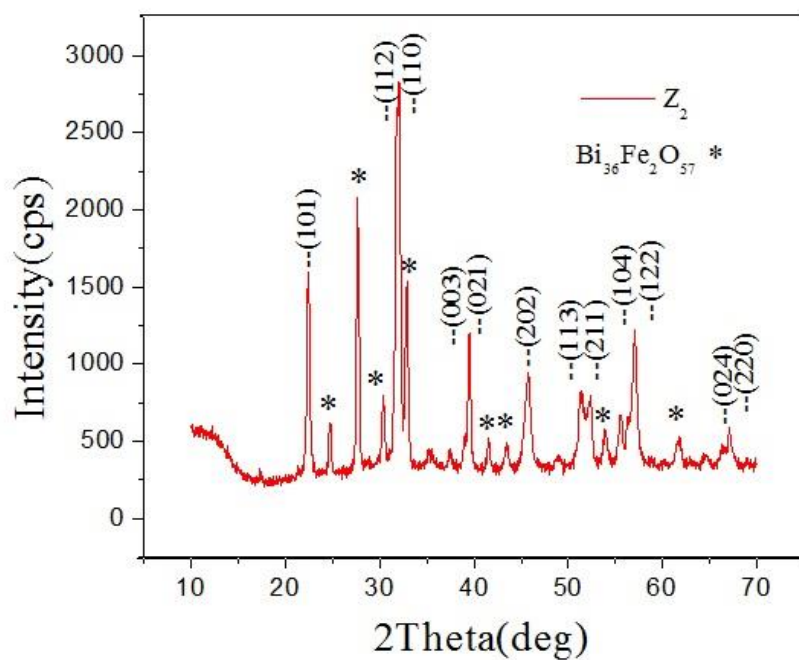
برای سنتز نانو ذرات فریت بیسموت آلائیده با نیکل به روش مایکروویو، ابتدا نیترات آهن و نیترات بیسموت با نسبت مولی ۱:۱ در مقدار مشخصی از آب مقطر سه بار تقطیر حل و محلول حاصل بر روی همزن مغناطیسی در دمای $65^{\circ}C$ قرار داده شد. سپس نیترات نیکل ۶ آبه به محلول اضافه و در ادامه اسید نیتریک ۶۵٪ و اسید اوره نیز به این ترکیبات اضافه گردید. پس از هم زده شدن، محلول حاصل که شفاف به نظر می‌رسید را در یک دستگاه مایکروفر قرار داده شد تا با تابش امواج ریز پودر مورد نظر حاصل شود. با این روش نانو ذرات فریت بیسموت آلائیده با غلظت‌های نیکل به ترتیب ۵٪، ۱۰٪، ۲۰٪ و ۳۰٪ تهیه شدند. نمونه‌های حاصل در دمای $600^{\circ}C$ کلسینه شدند. این نمونه‌ها به ترتیب با علائم Z_1, Z_2, Z_3 و Z_4 نام گذاری گردیدند. مشاهده شد که افزایش غلظت نیکل باعث تیره تر شدن پودرها گردید.

۴-۶-۱ بررسی طیف پراش اشعه X نمونه‌ها

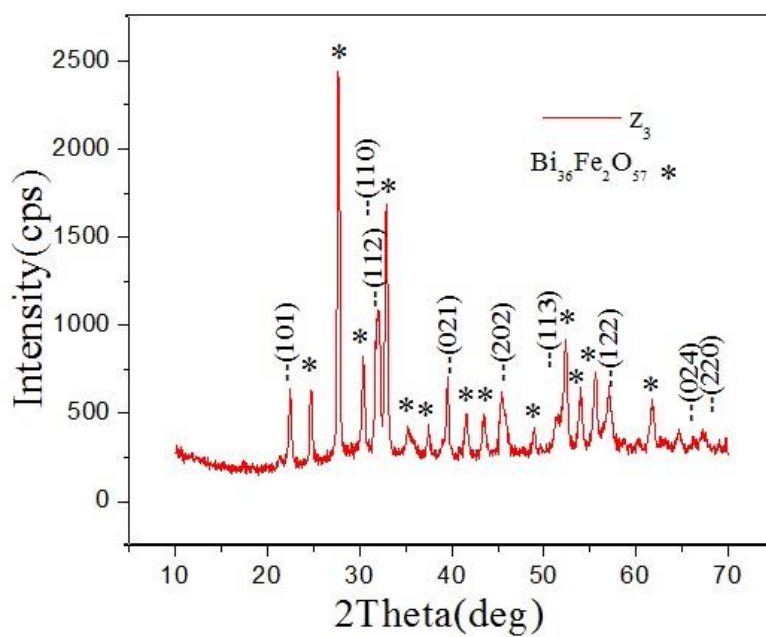
برای مطالعه ساختاری نمونه‌ها طیف‌های پراش اشعه ایکس آنها ثبت گردید. طیف‌های XRD نمونه‌ها در شکل ۴-۱۱ تا ۴-۱۴ نشان داده شده اند.



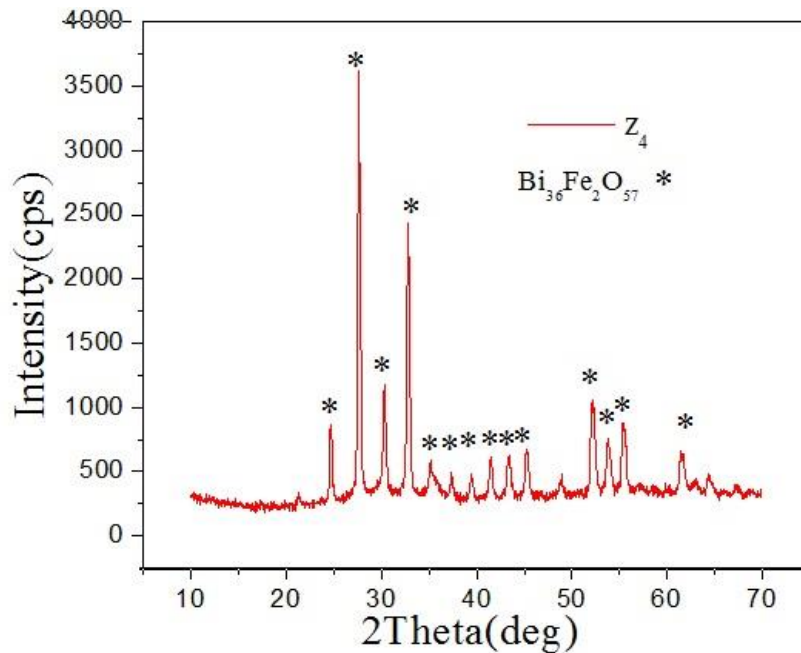
شکل ۴-۱۱: طیف پراش اشعه ایکس ذرات فریت بیسموت آلائیده با نیکل ۵٪ (Z_1).



شکل ۴-۱۲: طیف پراش اشعه ایکس ذرات فریت بیسموت آلائیده با نیکل ۱۰٪ (Z_2).



شکل ۴-۱۳: طیف پراش اشعه ایکس ذرات فریت بیسموت آلائیده با نیکل ۲۰٪ (Z_3).



شکل ۴-۱۴: طیف پراش اشعه ایکس ذرات فریت بیسموت آلانئیده با نیکل ۳۰٪ (Z_4).

قله‌های مشاهده شده در طیف‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌ها نشان دهنده تشکیل ساختار بس بلوری رومبوهدرال فریت بیسموت با گروه فضایی R3C می‌باشد که با مرجع شماره کارت استاندارد ۲۴۹۴-*JCPDS* ۷۱ مطابقت دارد. قله‌های مشخص شده با علامت ستاره روی طیف‌های *XRD* نمونه‌ها مربوط به تشکیل فاز ناخالصی $Bi_{36}Fe_2O_{57}$ می‌باشد. مقایسه الگوی پراش نشان می‌دهد که با افزایش آلایش نیکل شدت و تعداد قله‌های وابسته به فاز ناخالصی افزایش می‌یابد به گونه‌ای که برای نمونه آلانئیده با ۳۰٪ نیکل فاز ناخالصی $Bi_{36}Fe_2O_{57}$ غالب می‌شود. با استفاده از داده‌های طیف‌های *XRD* مربوط به قله‌های (۱۰۱)، (۱۲۲) و (۱۱۲) اندازه متوسط بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر و همچنین ثابت شبکه‌ها با استفاده از رابطه (۲-۳) محاسبه و نتیجه آنها در جدول ۴-۵ گزارش شده است. نتایج گزارش شده در این جدول نشان می‌دهند که میانگین اندازه بلورک‌ها با افزایش آلایش نیکل اندکی افزایش یافته است. همچنین این نتایج نشان می‌دهند که با افزایش آلایش نیکل، به طور محسوسی ثابت شبکه *a* نیز افزایش یافته است. ثابت شبکه *c* نیز با افزایش آلایش ابتدا افزایش

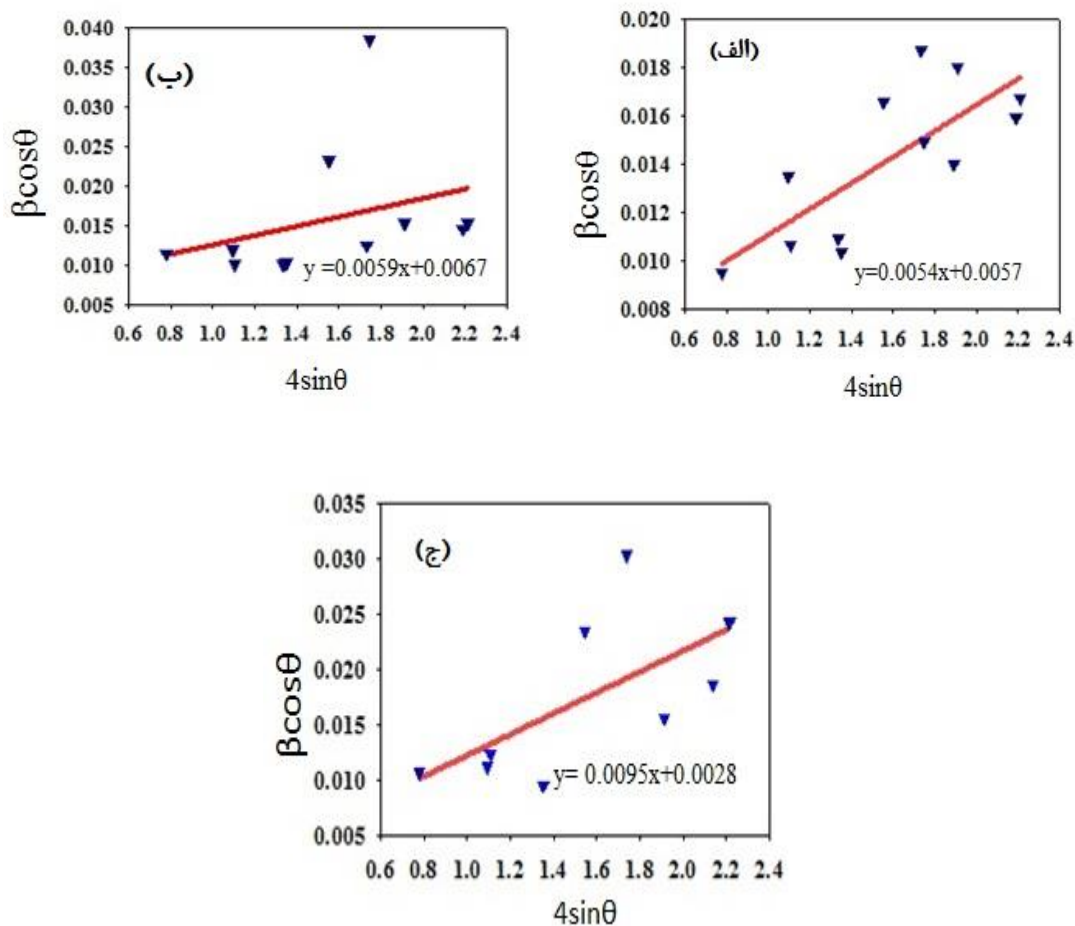
سپس با افزایش بیشتر آلاینش کاهش یافته است. این نتایج با گزارش گروه آسوک و همکاران در خصوص نانو ذرات فریت بیسموت آلائیده با (Ni, Nd) که به روش سل-ژل تهیه شدند در توافق است [۷۸]. که در جدول ۴-۵ گزارش شده است.

جدول ۴-۵: نتایج حاصل از طیف پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های Z_1 ، Z_2 و Z_3

نمونه	Z_1	Z_2	Z_3
اندازه بلورک (nm)	۲۳/۵	۲۵/۷	۲۶/۹
ثابت شبکه a (Å)	۵/۵۶۹	۵/۵۷۱	۵/۵۸۳
ثابت شبکه c (Å)	۶/۹۴۰	۶/۹۴۹	۶/۹۰۵
چگالی دررفتگی (10^{-3})	۱/۹۹۹	۱/۵۹۵	۱/۵۰۵

یکی از مشکلات در مسیر سنتز فریت بیسموت خارج شدن عنصر بیسموت از شبکه بلوری به علت دمای تبخیر پایین بیسموت است، که این مسئله می‌تواند باعث ایجاد فازهای ثانویه در الگوی پراش این ترکیب باشد. فریت بیسموت در محیط فراپایدار است و به علت سینیتیک شیمیایی تشکیل آن، معمولاً فریت بیسموت حتی در حالت خالص خود همراه با ناخالصی‌هایی غنی از بیسموت یا غنی از آهن تشکیل می‌شود [۷۹]. در مورد نمونه‌های بررسی شده در این مطالعه حضور ناخالصی غنی از بیسموت $(BiFe_{1-x}Ni_xO_3)$ در طیف XRD نمونه‌ها مشهود بوده و شدت این ناخالصی‌ها با افزایش غلظت نیکل در نمونه‌ها نیز افزایش یافته است. وجود این فاز ناخالصی معمولاً می‌تواند باعث تقلیل خواص فیزیکی به خصوص خواص الکتریکی شود. اندازه متوسط بلورک‌ها و همچنین کرنش در شبکه بلوری برای نمونه‌های آلائیده با استفاده از همچنین داده‌های XRD با روش ویلیام سون-هال نیز بدست آمدند. در شکل‌های ۴-۱۵ الف، ب و ج نمودارهای $\beta \cos \theta - 4 \sin \theta$ برای نمونه‌های فریت

بیسموت آلائیده با نیکل نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از رسم این نمودارها در جدول ۴-۶ گزارش شده است.



شکل ۴-۱۵: منحنی‌های ویلیام سون هال برای نمونه‌های فریت بیسموت آلائیده با نیکل: الف) نمونه Z_1 (۵٪)، ب) نمونه Z_2 (۱۰٪)، ج) نمونه Z_3 (۲۰٪).

نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که اندازه متوسط بلورک‌ها با افزایش آرایش ابتدا کمی کاهش و سپس با افزایش بیشتر آرایش تا ۲۰٪ مجدداً افزایش می‌یابد. همچنین کرنش در شبکه بلوری نیز با افزایش در صد آرایش نیکل افزایش می‌یابد. با توجه به افزایش اندازه دانه‌ها با افزایش در صد آرایش نیکل، لذا ممکن است افزایش کرنش شبکه مربوط به جانشانی یون‌های نیکل در جایگاه‌های میانینی شبکه بلوری و در نتیجه تشکیل نقص‌های نقطه‌ای میانینی باشد. تغییر در مقادیر ثابت‌های شبکه به-

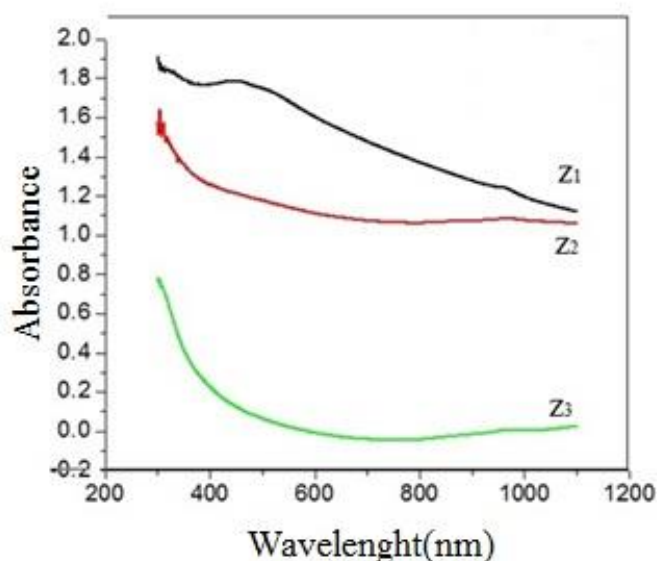
خصوص ثابت a ممکن است به دلیل جانمایی یونهای نیکل (با شعاع یونی بزرگتر) به جای یونهای آهن (با شعاع یونی کوچکتر) رخ داده باشد.

جدول ۴-۶: نتایج حاصل از تحلیل داده‌های پراش اشعه ایکس با روش ویلیامسون-هال

نام نمونه	Z_1	Z_2	Z_3
اندازه بلورک (nm)	$24/04 \pm 0.4\%$	$20/45 \pm 0.8\%$	$48/95 \pm 0.4\%$
مقدار کرنش	0/0054	0/0059	0/0095

۷-۴ مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌ها

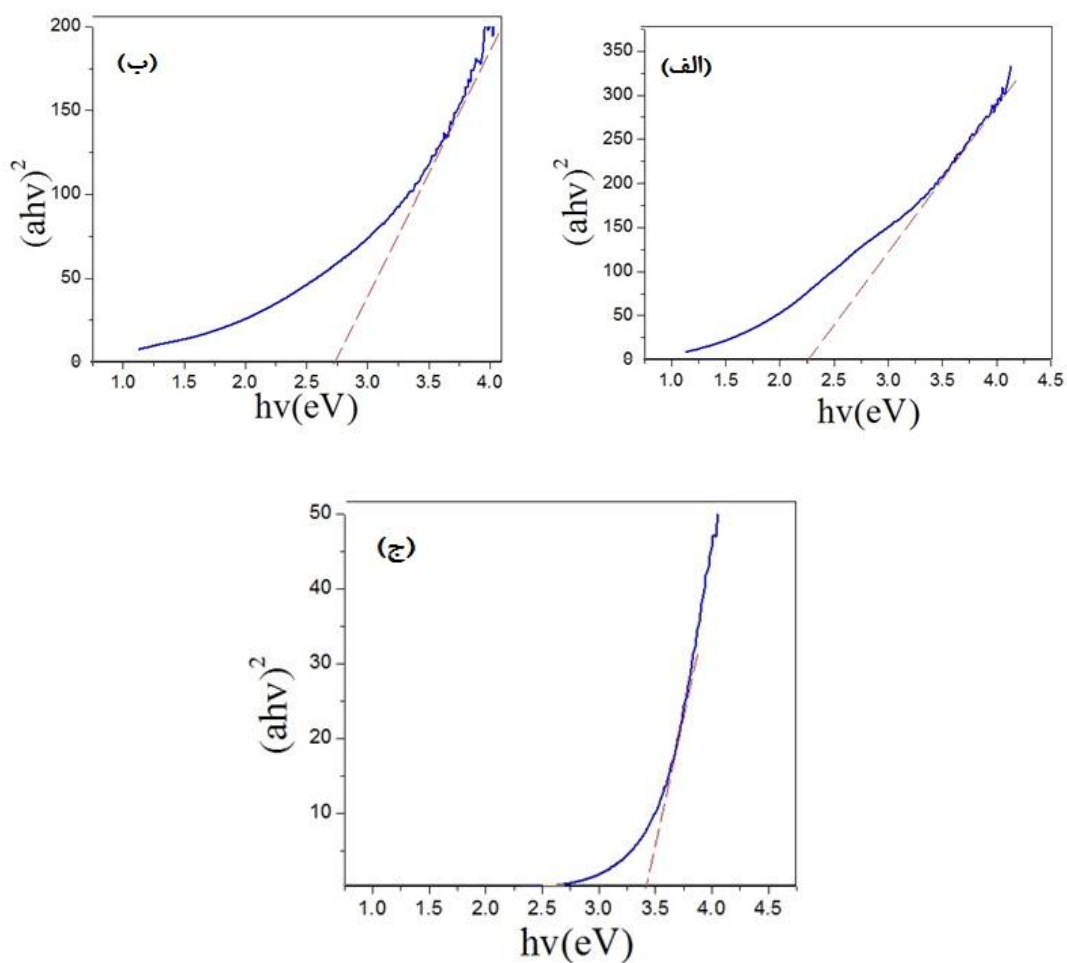
به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها، طیف‌های جذب آنها به کمک یک طیف سنج نوری در بازه طول موجی $1100-300$ nm اندازه‌گیری شدند. مشابه نمونه بدون آلاینش ابتدا مقدار 0.1 گرم از نمونه پودری مورد نظر را به 10 میلی لیتر آب مقطر سه بار تقطیر اضافه شد و سپس به مدت 45 دقیقه در دستگاه التراسونیک، پخش شد. در این محلول برای اندازه‌گیری جذب نمونه مورد نظر استفاده شد. نتایج اندازه‌گیری‌های جذب در شکل ۴-۱۶ نشان داده شده است. رفتار طیف‌های جذب در بازه طول موجی اندازه‌گیری شده برای دو نمونه Z_2 و Z_3 تقریباً یکسان می‌باشد. اگر چه میزان جذب در نمونه Z_2 از Z_3 بیشتر است. مقایسه طیف‌های جذب نشان می‌دهد که رفتار منحنی جذب در نمونه Z_1 نسبت به سایر نمونه‌ها متفاوت بوده و میزان جذب نیز در این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر است. بنابراین افزایش آلاینش نیکل در نمونه‌های فریت بیسموت سبب کاهش قابل ملاحظه‌ای در میزان جذب نمونه‌ها در محدوده طول موجی اندازه‌گیری شده است. حضور فازهای ناخالصی و افزایش قله‌های وابسته به این ناخالصی‌ها با افزایش آلاینش نیکل احتمالاً می‌تواند از دلایل کاهش جذب در نمونه‌ها باشد.



شکل ۴-۱۶: طیف‌های جذب برای نمونه‌های فریت بیسموت آلانید با نیکل (Z_1 ، Z_2 و Z_3).

با استفاده از رابطه (۳-۱۱) برای یافتن ضریب جذب (α) و همچنین با استفاده از رابطه (۳-۱۰) و با اختیار کردن $m=2$ نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه‌ها رسم شدند. نتایج این بررسی در شکل‌های ۴-۱۷ الف و ب و ج به ترتیب برای نمونه‌های Z_1 ، Z_2 و Z_3 نشان داده شده است. مقادیر گاف نواری بدست آمده برای نمونه‌ها از برونیابی قسمت خطی منحنی‌ها با محور انرژی در جدول ۴-۷ گزارش شده است. همچنین منحنی تغییرات گاف نواری بر حسب در صد آلاینش نیکل نیز در شکل ۴-۱۸ رسم شده است.

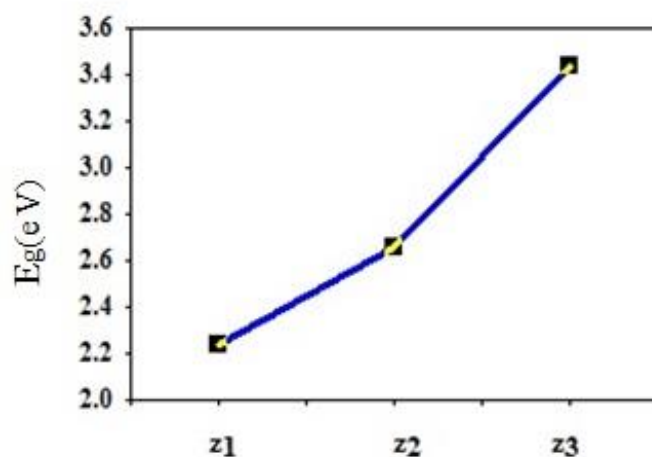
مقادیر به دست آمده برای گاف نواری نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش میزان آلاینش نیکل، گاف نواری از مقدار $2/24$ برای نمونه Z_1 به مقدار $3/44$ (eV) برای نمونه Z_3 افزایش می‌یابد، که این مقدار از مقادیر گزارش شده برای نمونه کپه‌ای خالص $(2/7-2/11 eV)$ $BiFeO_3$ بیشتر است [۸۰-۸۱]. افزایش گاف نواری با افزودن ناخالصی نیکل، ممکن است به دلیل اثر برشتین-موس اتفاق افتاده باشد. این نتایج با نتایج با گروه آسوک و همکاران [۷۸] که $(2/07 eV)$ ، برای نمونه‌های فریت بیسموت آلانید با نیکل که به روش سل-ژل سنتز شدند در تطابق است.



شکل ۴-۱۷: نمودارهای $(ahv)^2 - hv$ برای نمونه‌های فریت بیسموت آلاییده با نیکل الف) نمونه Z_1 (۵٪)، ب) نمونه Z_2 (۱۰٪) ج) نمونه Z_3 (۲۰٪).

جدول ۴-۷: مقادیر گاف اپتیکی محاسبه شده برای نمونه‌های Z_1 ، Z_2 و Z_3 .

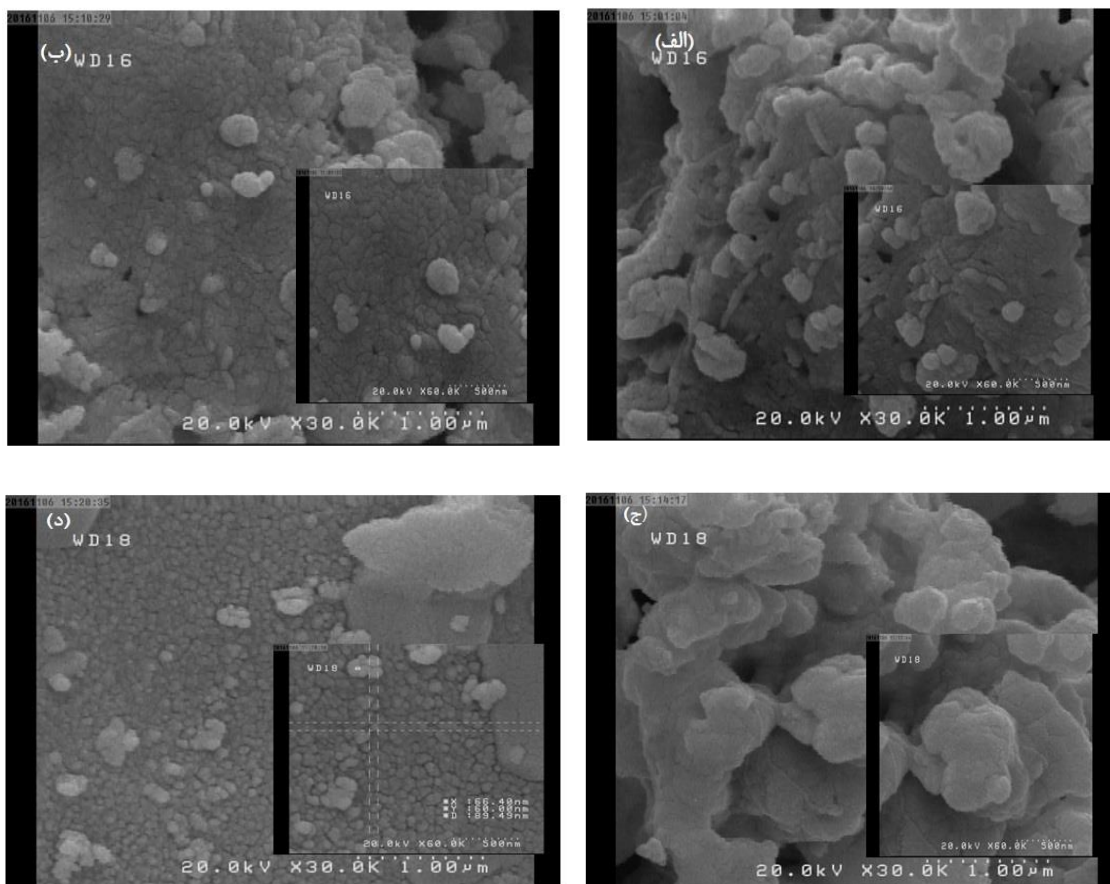
نام نمونه	Z_1	Z_2	Z_3
مقدارگاف نوری (eV)	2.24 ± 0.1	2.66 ± 0.2	3.44 ± 0.6



شکل ۴-۱۸: منحنی تغییرات گاف برحسب نمونه‌های Z_1 ، Z_2 و Z_3 (تغییرات آلیش).

۴-۸- بررسی تصاویر SEM نمونه‌های Z_1 ، Z_2 ، Z_3 و Z_4

در شکل ۴-۱۹ تصاویر SEM ثبت شده برای نمونه‌های فریت بیسموت آلائیده با نیکل (Z_1 تا Z_4) در دو مقیاس 500 nm و $1\mu\text{ m}$ نشان داده شده است. مقایسه تصاویر SEM نمونه‌ها نشان می‌دهد که به طور کلی افزایش آلیش نیکل تا اندازه‌ای باعث متراکم شدن بیشتر ساختار و نیز افزایش اندازه دانه‌ها شده است. در واقع حضور کلوخه‌هایی که از چسبیدگی ذراتی در ابعاد بین 30 nm تا 50 nm ایجاد شده‌اند در تصاویر قابل مشاهده می‌باشند.

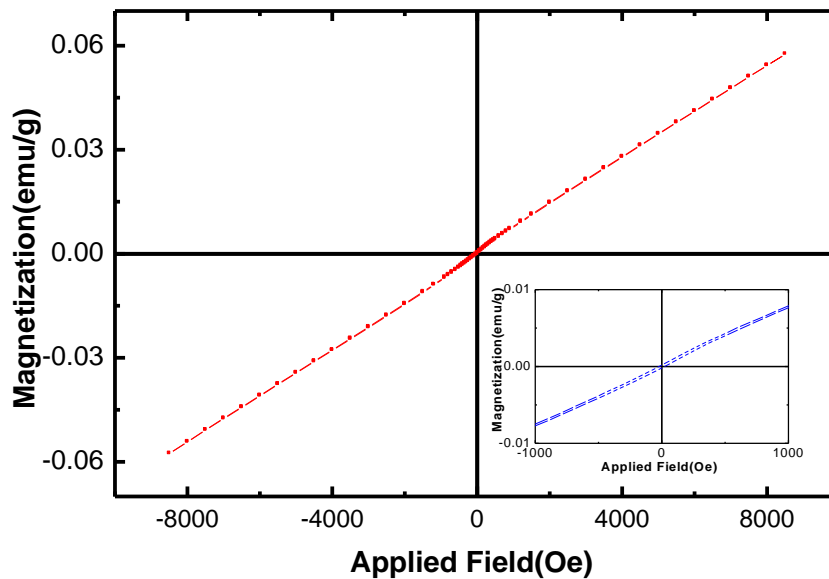


شکل ۴-۱۹: تصاویر SEM (الف) نمونه Z_1 در مقیاس $1\mu m$ و $500nm$ ضمیمه شکل (ب) نمونه Z_2 در مقیاس $1\mu m$ و $500nm$ ضمیمه شکل (ج) نمونه Z_3 در مقیاس $1\mu m$ و $500nm$ ضمیمه شکل (د) نمونه Z_4 در مقیاس $1\mu m$ و $500nm$ ضمیمه شکل

۹-۴ بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها

برای مطالعه خواص مغناطیسی نانو پودرهای تهیه شده، حلقه‌های پسماند نمونه‌ها با دستگاه VSM در دمای اتاق اندازه‌گیری شدند. در شکل (۴-۲۰) نتایج اندازه‌گیری مربوط به حلقه پسماند نمونه فریت بیسموت بدون آلیاژ $BA600$ در دمای اتاق نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در بازه میدانی اعمالی، مغناطش به حالت اشباع نرسیده و تقریباً " بطور خطی با میدان افزایش می‌یابد. این نتیجه با گزارش گروه وانگ و همکاران برای نمونه‌های فریت بیسموت خالص که به روش سل-ژل

سنتز شدند در تطابق است [۵۳]. یعنی نمونه خالص بیشتر مشخصه یک ماده پادفرومغناطیس (حلقه پسماند به شکل خط مستقیم و بدون اثری از اشباع مغناطیسی) را از خود نشان می‌دهد. همانگونه که قبلا اشاره شد خواص مغناطیسی و فروالکتریکی فریت بیسموت وابسته به دو زیر شبکه جدا از هم $A(Bi^{+3})$ و $B(Fe^{+3})$ مربوط می‌شود. در این ساختار پیوند کوالانسی بین بیسموت و اکسیژن ($Bi-O$) به دلیل جفت الکترون غیر پیوندی $6s^2$ موجود در ساختار الکترونی بیسموت (Bi) را می‌توان مسئول خواص فروالکتریکی و برهم‌کنش تبادلی غیر متقارن ژیاوشینسکی-موریا که نتیجه جفت شدگی اسپین مدار است در $Fe-O-Fe$ را مسئول ایجاد نظم مغناطیسی در ساختار این ماده دانست [۸۲ و ۸۳]. چون فریت بیسموت یک ماده پادفرومغناطیس از نوع G است یعنی هر یون Fe^{+3} با اسپینی متنوع توسط شش یون دیگر آهن با اسپین غیر موازی احاطه شده است. بنابراین این اسپین‌ها کاملا پادموازی نبوده و بصورت یک ساختار مارپیچی با دوره تناوب 63 nm منظم می‌شوند و در نتیجه مجموع مغناطش کل این ترکیب صفر خواهد بود. به طور کلی حضور فازهای ناخالصی، تهی جاهای اکسیژن، نقص‌های بلوری و همچنین امکان تغییر ظرفیت آهن از ظرفیت ۳ به ظرفیت ۲ و بالعکس باعث می‌شود که این ترکیب جریان نشستی بزرگی داشته و نمی‌توانیم انتظار قطبش باقیمانده قابل توجهی از این ماده داشته باشیم [۸۴].



شکل ۴-۲۰: حلقه پسماند مغناطیسی نمونه BA600 و برای میدان‌های کوچکتر ضمیمه شکل.

همچنین حلقه‌ی پسماند نمونه‌های فریت بیسموت آلانئیده با نیکل (Z_1 تا Z_4)، در شکل‌های ۴-۲۱ تا ۴-۲۴ نشان داده شده‌اند. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود نمونه‌های Z_1 تا Z_4 ، رفتار فرومغناطیسی ضعیفی از خود نشان می‌دهند که با رفتار مغناطیسی نمونه خالص $BiFeO_3$ متفاوت است. برای مشاهده بهتر رفتار فرومغناطیس ضعیف نمونه‌ها، حلقه پسماند در بازه میدان‌های مغناطیسی کوچکتر نیز در قسمت ضمیمه شکل‌های اصلی نشان داده شده‌اند. همانطور که پیشتر اشاره شد در بعضی گزارش‌ها حضور خاصیت فرومغناطیس ضعیف نمونه‌ها را به اندازه نانو ذرات نسبت داده‌اند. چون اندازه متوسط نانو بلورها کوچکتر از دوره تناوب ساختار مارپیچی اسپین‌ها (حدود nm ۶۳) می‌باشند [۶۶]. لذا ساختار مارپیچی اسپین‌ها شکسته شده و در نتیجه خاصیت فرومغناطیسی ضعیف نمونه‌ها را می‌توان به این مسئله وابسته نمود. با توجه به اینکه در اینکار براساس محاسبات انجام شده با استفاده از طیف‌های اندازه بلورک‌ها هم برای نمونه خالص و هم آلانئیده کمتر از $60\ nm$

می‌باشد لذا دلیل ارائه شده در بالا نمی‌تواند به تنهایی عامل ایجاد در رفتار فرومغناطیسی ضعیف مشاهده شده در نمونه‌های آلاییده باشد و بنابراین این حضور نیکل به عنوان عنصر مغناطیسی ممکن است منجر به افزایش مغناطش در نمونه‌های آلاییده شده باشد. گلداسمیت^۱ یک عدد به نام فاکتور تلورانس به صورت رابطه ۴-۱ تعریف نمود [۸۵]. که این فاکتور میزان انطباق کاتیون‌های A و B را در ساختار پروسکایت ABO_3 از دیده‌گاه شعاع کاتیونی نشان می‌دهد. این فاکتور معیاری از انحراف ساختار از حالت ایده‌ال می‌باشد. برای حالت ایده‌ال فاکتور تلورانس برابر ۱ است.

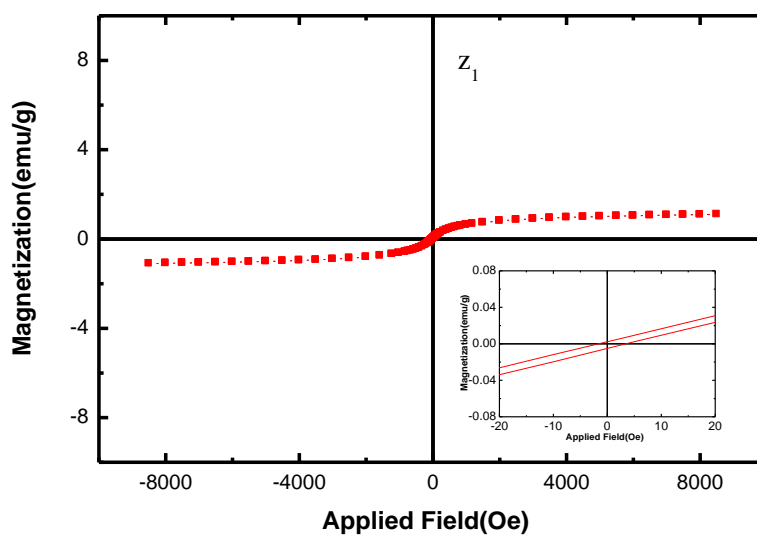
$$T = \frac{r(A) + r(O)}{\sqrt{2[r(B) + r(O)]}} \quad (۱-۴)$$

در رابطه (۱-۴) rA و rB و rO به ترتیب شعاع‌های کاتیون‌های A بیسموت و B آهن و O شعاع آنیون اکسیژن می‌باشند. هنگامی که فاکتور تلورانس ترکیب از حالت ایده‌ال (یک) فاصله داشته باشد هشت وجهی‌های اکسیژن با چرخش سمتی در پایدار کردن خود تحت شرایط تنشی می‌نمایند. با توجه به اینکه شعاع یونی نیکل از شعاع یونی آهن کمتر است (جدول ۴-۸) لذا جانشینی آهن توسط یونهای نیکل سبب دور شدن بیشتر فاکتور تلورانس از حالت ایده‌ال می‌گردد. این مسئله می‌تواند باعث چرخش بیشتر هشت وجهی اکسیژن روی نتیجه افزایش زاویه بین پیوندهای $Fe-O-Fe$ و در نتیجه افزایش ممان‌های مغناطیسی سیستم گردد. بنابراین جانشینی یونهای آهن توسط یونهای نیکل می‌تواند بر شکل‌گیری ساختار مارپیچی اسپین‌ها در فریت بیسموت غلبه کرده و باعث ایجاد چرخش در هشت وجهی‌های اکسیژن گردیده و از این طریق باعث افزایش خاصیت مغناطیسی این ترکیب شود.

¹ Goldschmidt

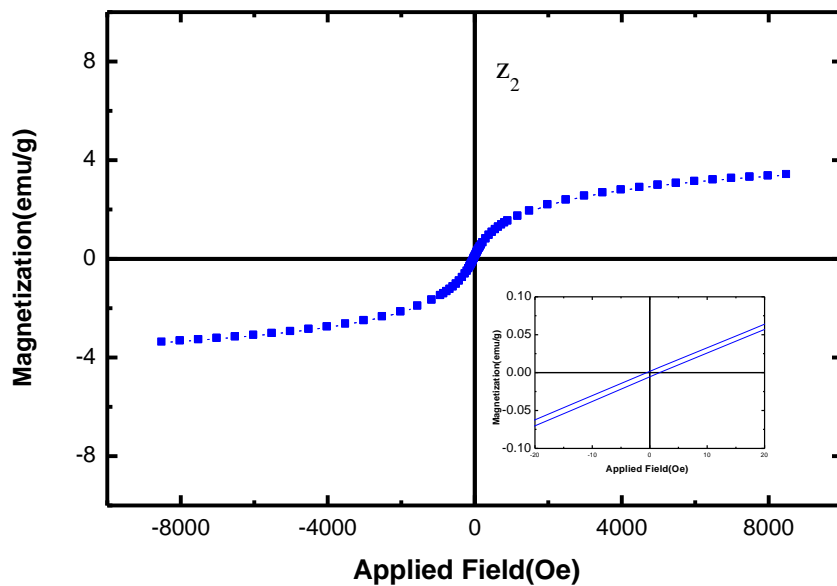
جدول ۴-۸: شعاع یونی عناصر مربوط موجود در ترکیب $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$

عناصر	شعاع یونی (pm)	بار
<i>Bi</i>	۱۰۳	+۳
<i>Fe</i>	۰۶۴۵	+۳
<i>O</i>	۱۳۵	-۲
<i>Ni</i>	۰۶	+۳

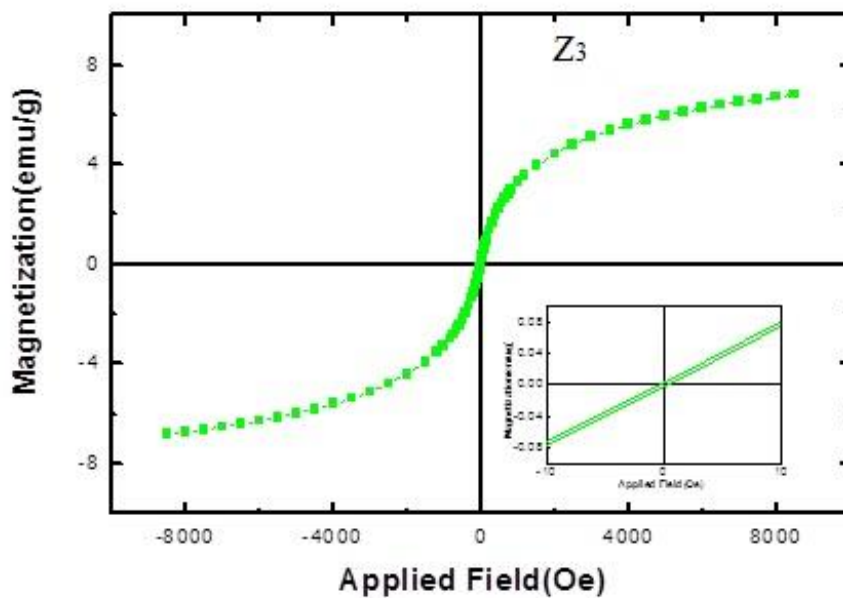


شکل ۴-۲۱: حلقه پسماند مغناطیسی نمونه فریت بیسموت آلائیده با نیکل Z_1 . شکل ضمیمه برای مشاهده بهتر ناحیه

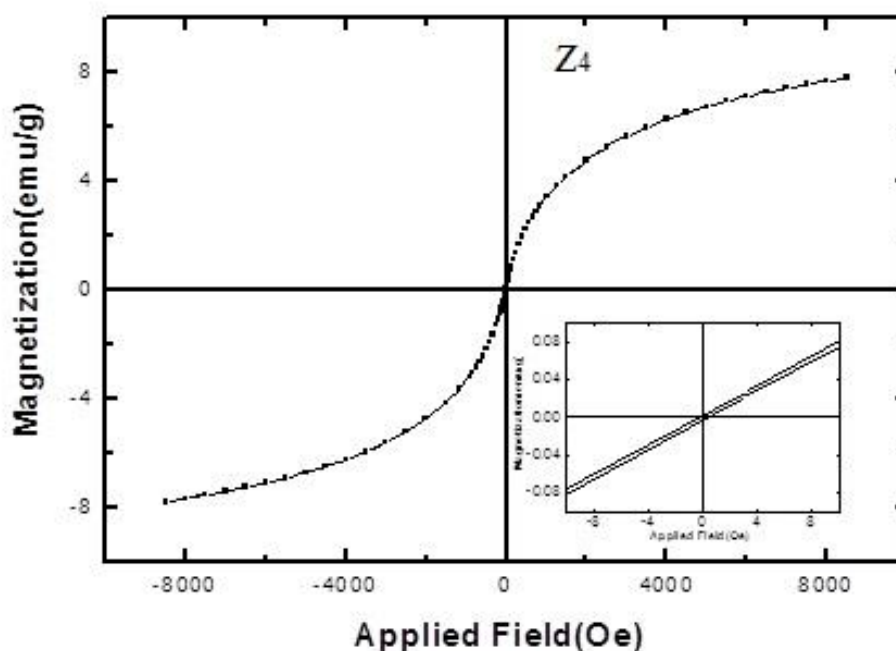
غیر خطی در ناحیه میدانهای کوچکتر رسم شده است.



شکل ۴-۲۲: حلقه پسماند مغناطیسی نمونه فریت بسموت آلانید با نیکل Z_2 . و شکل شمیمه برای مشاهده بهتر ناحیه غیر خطی رسم شده است.



شکل ۴-۲۳: حلقه پسماند مغناطیسی نمونه فریت بسموت آلانید با نیکل Z_3 . شکل شمیمه برای مشاهده بهتر ناحیه غیر خطی رسم شده است.



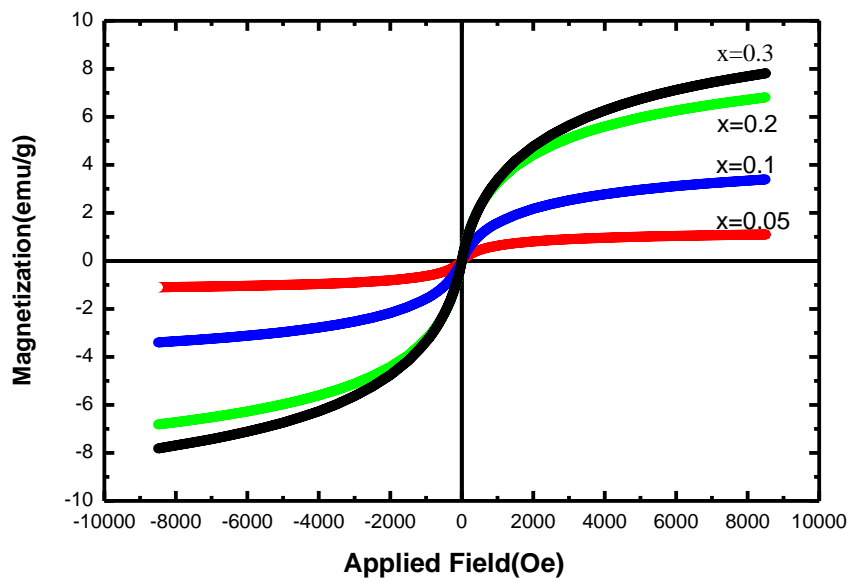
شکل ۴-۲۴: حلقه پسماند مغناطیسی نمونه فریت بیسموت آلاییده با نیکل Z_4 و شکل ضمیمه برای مشاهده بهتر ناحیه غیر خطی رسم شده است.

به منظور مقایسه، حلقه‌های پسماند نمونه‌های آلاییده در شکل ۴-۲۵ نشان داده شده است. بررسی حلقه‌های پسماند نمونه‌ها نشان می‌دهد که با جانشینی یونهای نیکل بجای آهن و افزایش غلظت آن مغناطش اشباع نیز قدری افزایش یافته است. منحنی تغییرات مغناطش اشباع برحسب میزان آلایش نیکل در شکل ۴-۲۶ نشان داده شده است. در جدول ۴-۹ مقادیر مغناطش باقی مانده، میدان وادارنده و میدان‌های اشباع برای نمونه‌های فریت بیسموت آلاییده با نیکل (Z_1 ، Z_2 ، Z_3 ، Z_4) و همچنین نمونه فریت بیسموت خالص ($BA600$) گزارش شده است.

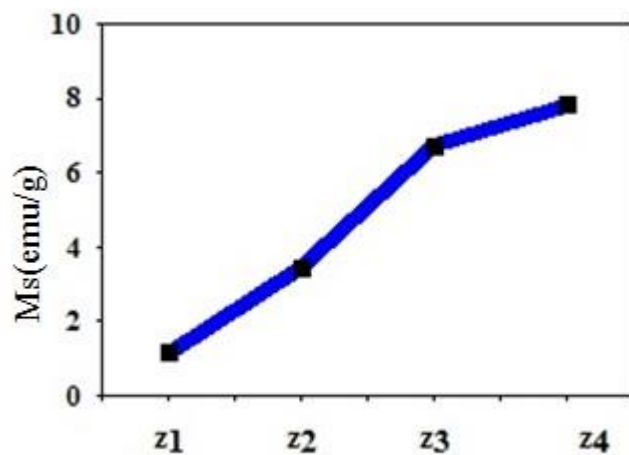
جدول ۴-۹: نتایج مغناطیسی حاصل از نمونه‌های Z_1 ، Z_2 ، Z_3 ، Z_4 و BA600

نمونه	مغناطش اشباع ($\frac{emu}{g}$)	مغناطش باقی مانده ($\frac{emu}{g}$)	میدان وادارندگی (Oe)
BA600	-	۰/۰۰۰۱۸	۲۳/۳۴
Z_1	۱/۱۴۹	۰/۰۰۳۶۵	۲/۷۰۳
Z_2	۳/۴۳۳	۰/۰۰۳۵۹	۱/۰۹۰۵
Z_3	۷/۹۳۵	۰/۰۰۳۴۹	۰/۴۹۲۴
Z_4	۸/۱۰۱	۰/۰۰۳۰۴	۰/۴۱۳۲

بررسی این مقادیر نشان می‌دهد که با افزایش آرایش نیکل میدان وادارنده کاهش، مغناطش اشباع به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. نتایج بدست آمده برای مقادیر مغناطش اشباع با نتایج بندرست و همکاران برای نمونه‌های فریت بیسموت آلئیده با نیکل به روش دما بالا سنتز شدند در توافق است [۶۰]. همچنین بررسی و مقایسه حلقه‌های پسماند نمونه‌ها نشان داد که با افزایش غلظت نیکل، (Z_4) و (Z_3) مغناطش به‌ازای میدان‌های حتی به بزرگی ۸ (koe) نیز به اشباع نمی‌رسد.



شکل ۴-۲۵: حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌های فریت بیسموت آلائیده با درصد‌های مختلف نیکل.



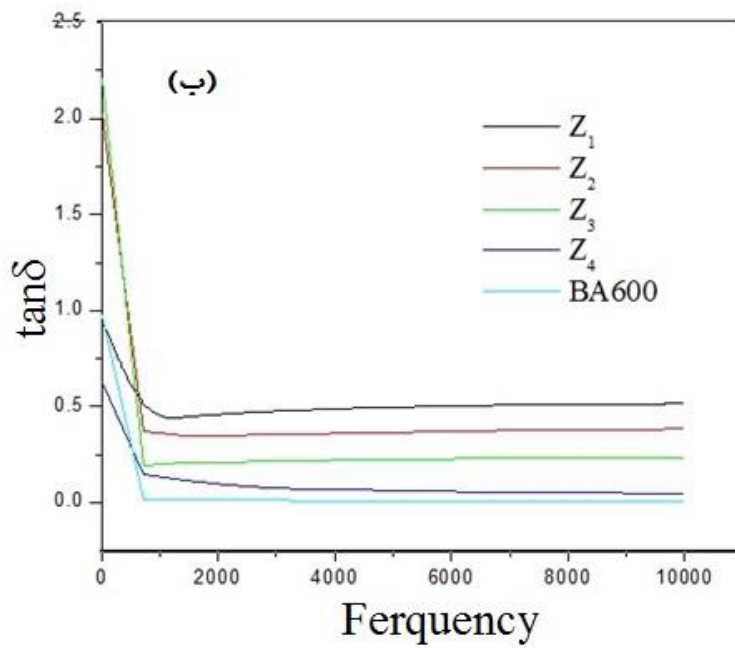
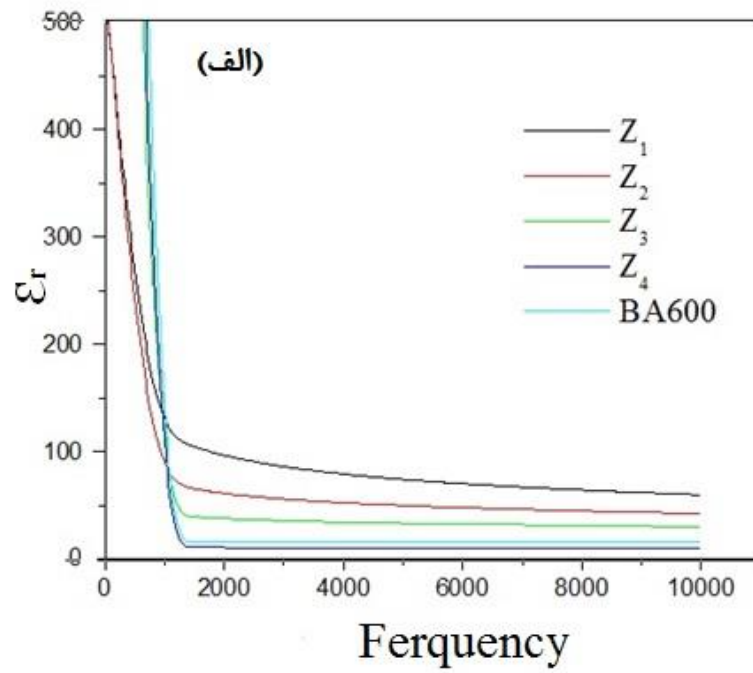
شکل ۴-۲۶: تغییرات مغناطش اشباع بر حسب درصد آرایش نیکل.

۴-۱۰- اندازه‌گیری خواص دی الکتریک

مهمترین خصوصیت مواد دی الکتریک، قابلیت آنها برای قطبیده شدن تحت یک میدان الکتریکی است [۸۶]. قطبش بار فضایی یا بار در فصل مشترک مرز دانه‌ها عامل ایجاد ثابت دی الکتریک بزرگ در بسیاری از سیستم‌های ناهمگن مخصوصاً در پلیمرها و سرامیک‌های فروالکتریک بوده و سپس ایجاد یک بیشینه در اتلاف می‌شود. سهم این قطبش در فرکانس‌های پایین (هرتز تا کیلو هرتز) بسیار قابل توجه است [۸۷]. در فرکانس‌های بزرگ چون سیستم مکانیکی نمی‌تواند از میدان تبعیت کند در نتیجه برای این وضعیت ثابت دی الکتریک مستقل از فرکانس عمل می‌کند. بسیاری از خواص جامدات، وابسته به اندازه دانه آنها است و ثابت دی الکتریک مواد نیز، وقتی ساختار از حالت میکرو به نانو تبدیل می‌شود، تغییر می‌کند. علی‌رغم بزرگ بودن ثابت دی الکتریک در مواد نانو ساختار، مقدار ثابت دی الکتریک در فرکانس‌های بالا کمتر است که این می‌تواند به علت غلظت زیاد حفره‌های موجود در مرز دانه‌های مواد ساختار باشد [۸۸]. در این کار برای اندازه‌گیری ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک نمونه‌ها، ابتدا نمونه‌های پودری توسط دستگاه پرس به قرص تبدیل شوند و سپس در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت کلسینه شدند و همچنین جهت ایجاد اتصال با طلا پوشش داده شدند. نتایج اندازه‌گیری ثابت دی الکتریک (ϵ_r) و اتلاف دی الکتریک ($\tan \delta$) نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلاییده در شکل ۴-۲۷ نشان داده شده است. لازم به ذکر است برای این کار ابتدا تغییرات ظرفیت با فرکانس اندازه‌گیری شده و سپس با استفاده از رابطه (۴-۲) زیر ثابت دی الکتریک محاسبه گردید:

$$\epsilon_r = \frac{cd}{\epsilon_0 A} \quad (۴-۲)$$

که در این رابطه ϵ_r ثابت دی الکتریک نسبی، c ظرفیت نمونه، d ضخامت نمونه، ϵ_0 ثابت دی الکتریک خلا (8.85×10^{-12}) و A مساحت نمونه می‌باشد.



شکل ۴-۲۷: الف) نمودار ثابت دی الکتریک نمونه‌ها فریت بیسموت خالص و آلاییده بر حسب فرکانس ب) نمودار

تغییرات اتلاف دی الکتریک نمونه‌ها فریت بیسموت خالص و آلاییده بر حسب فرکانس

مقایسه رفتار ثابت‌های دی‌الکتریک و همچنین اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها نشان می‌دهد که برای همه نمونه‌ها با افزایش فرکانس تا حدود 1000 Hz کاهش یافته و پس از آن این دو کمیت به مقدار ثابتی میل می‌کنند. عامل ایجاد ثابت دی‌الکتریک بزرگ در نمونه‌های خالص و آلاینده، قطبش فصل مشترک است که ناشی از تفاوت هدایت الکتریکی دانه و مرز دانه می‌باشد. قطبش فصل مشترک (یا همان پدیده ماکسول-واگنر^۱) را به بار فضایی نسبت می‌دهند، که در محدوده هرتز و کیلوهرتز فعال بوده و با افزایش بیش‌تر فرکانس غیر فعال می‌شود. غیر فعال شدن این مکانیسم، به صورت کاهش در ثابت دی‌الکتریک یا کاهش در اتلاف با افزایش فرکانس مشخص می‌شود [۸۹]. نکته قابل توجه این است که با تشکیل ساختار نانو بلور و کوچک شدن اندازه ذرات، به علت افزایش عیوب ساختاری، افزایش نسبت سطح به حجم و گسترش حجم مرز دانه‌ها، ناهمگنی الکتریکی در ساختار تمامی نمونه‌ها افزایش یافته و در نتیجه با افزایش مقدار بارهای فضایی، ثابت دی‌الکتریک و اتلاف در فرکانس‌های کم برای همه نمونه‌ها افزایش می‌یابند و با افزایش فرکانس، هر دو مقدار افت قابل توجهی را نشان می‌دهند [۸۸]. اتلاف دی‌الکتریک به دو دلیل نشت جریان و اثر آسایش (اصطکاک ساختاری) اتفاق می‌افتد [۸۹]. نشان داده شده است که در فرکانس‌های کمتر و بیشتر از فرکانس آسایش، اتلاف کم می‌شود [۹۰]. بنابراین، فرکانسی که دی‌الکتریک در آن استفاده می‌شود، باید به اندازه کافی از فرکانس آسایش دور باشد، زیرا در نزدیکی فرکانس آسایش اتلاف به صورت قابل توجهی افزایش می‌یابد. به عبارت بهتر، با افزایش فرکانس قطبش در ماده کاهش یافته و به تبع آن اتلاف نیز کمتر می‌شود، ولی قبل از رسیدن به فرکانس آسایش، دوقطبی‌های فعال می‌توانند به راحتی خود را تغییرات میدان هماهنگ کنند [۹۱]. می‌توان گفت تاثیر آرایش نیکل و همچنین ساختار نانو بلور عامل تغییرات شدید ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک در فرکانس‌های کم باشد. با آرایش نیکل نمونه‌ها شاهد کاهش بیش‌تر ثابت دی‌الکتریک در نمونه‌ها با افزایش فرکانس می‌باشیم، مقایسه رفتار ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها نشان می‌دهد که Z_1 (آرایش ۰.۵٪) بیشترین ثابت دی

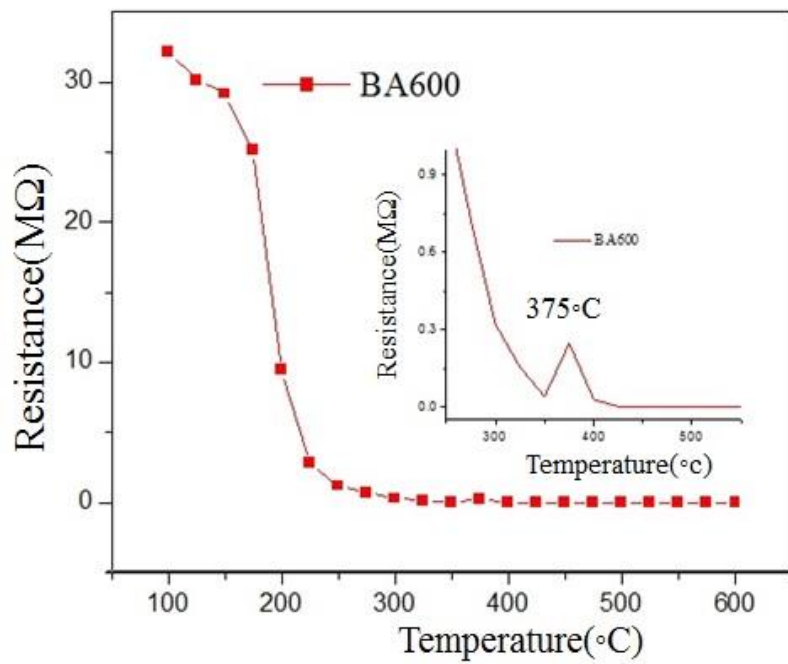
¹ Maxwell-Wagner

الکتريک و نمونه Z_4 مربوط به (آلایش ۳۰٪) کمترین ثابت دی الکتريک را در بين نمونه‌های آلاییده دارا می‌باشند. بنابراین ثابت دی الکتريک نمونه‌ها با افزایش مقدار نیکل کاهش می‌یابد. یکی دیگر از عوامل کاهش ثابت دی الکتريک در نمونه‌های آلاییده با افزایش درصد آلایش را می‌توان به انقباض حجم سلول واحد نسبت داد، از آنجا که شعاع یونی نیکل از آهن بیشتر است انتظار می‌رود نیکل راحت‌تر در فضای هشت وجهی اکسیژن قرار گیرد [۹۰]. بررسی (ب) اتلاف دی الکتريک در نمونه‌های $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) نشان می‌دهد که این کمیت نیز همانند ثابت دی الکتريک با افزایش فرکانس کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش نیکل در نمونه‌ها اتلاف دی الکتريک نیز کاهش می‌یابد. بررسی تغییرات ثابت دی الکتريک و اتلاف دی الکتريک برای نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلایش یافته با نیکل به روش که توسط گروه چن و همکاران گزارش شده است رفتار مشابهی را نشان می‌دهد [۹۲]. علت این رفتار در ثابت دی الکتريک و اتلاف دی الکتريک به اثر بار فضایی نسبت داده شده است. گروه لی و همکاران کاهش ثابت دی الکتريک و اتلاف دی الکتريک در فرکانس‌های بالا برای نمونه‌های فریت بیسموت آلایش یافته با نیکل و لانتانیم به روش سل-ژل را به ناتوانی دوقطبی-های الکتريکی در دنبال کردن میدان نسبت داده‌اند [۶۷]. همچنین بزرگ بودن ثابت دی الکتريک در فرکانس‌های پایین به قطبش بار فضایی و همچنین به مدل قطبش سطحی مواد نسبت داده شده است.

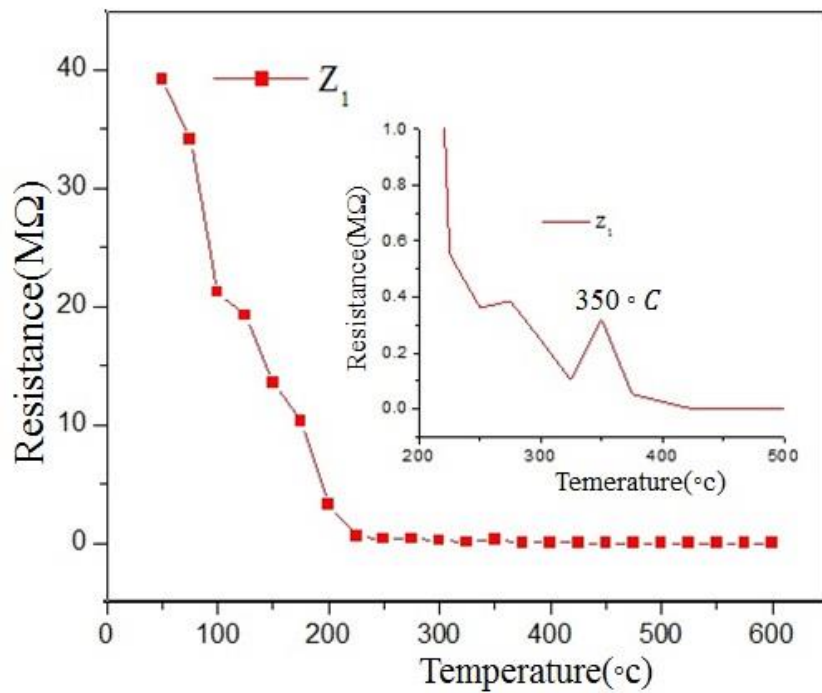
۴-۱۱- بررسی مقاومت الکتريکی نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلایش یافته با نیکل

در شکل‌های ۴-۲۸ تا ۴-۳۲ نمودارهای تغییرات مقاومت الکتريکی نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلاییده با نیکل نشان داده شده است. برای همه نمونه‌ها همانطور که برای مواد نیم‌رسانا انتظار داریم با افزایش دما مقاومت الکتريکی کاهش یافته است. با توجه به شکل ۴-۲۸ برای نمونه خالص فریت بیسموت ضمن مشاهده افت مقاومت الکتريکی با افزایش دما شاهد یک افزایش ناگهانی در مقاومت این نمونه در دمای $375^\circ C$ هستیم. در نمونه با آلایش ۵٪ این افزایش در مقاومت الکتريکی در

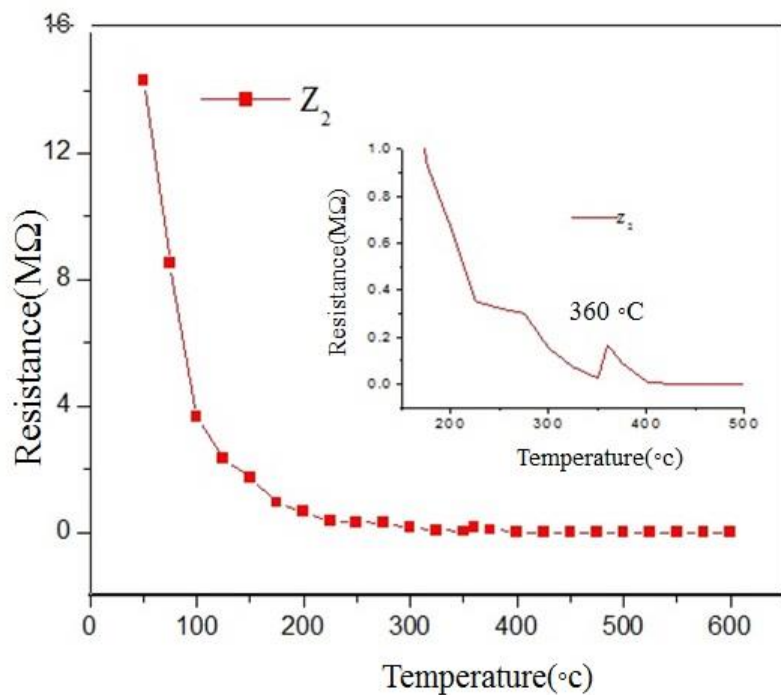
دمای 350°C اتفاق می‌افتد و سپس مجدداً مقاومت الکتریکی کاهش می‌یابد. برای سایر نمونه‌های آلاییده با نیکل (۱۰٪، ۲۰٪ و ۳۰٪) این افزایش به ترتیب در دماهای ۳۶۰، ۳۷۵ و 350°C اتفاق افتاد و در دماهای بالاتر از آن مجدداً مقاومت الکتریکی کاهش یافت. با توجه به اینکه دمای نیل برای نمونه حجمی BiFeO_3 در حدود 370°C می‌باشد. لذا قله‌های مشاهده شده در مقاومت الکتریکی نمونه‌ها در این محدوده دمایی احتمالاً بدلیل گذار مغناطیسی می‌باشد که در ترابرد الکتریکی موثر است ایجاد شده‌اند. تغییرات دمای گذار در محدوده دمایی $350-370^{\circ}\text{C}$ برای نمونه‌های فریت بیسموت خالص و آلاییده مطالعه شده می‌تواند بدلیل تفاوت در اندازه بلورک‌های نمونه‌ها باشد. به منظور مقایسه منحنی تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌ها بر حسب دما در شکل ۴-۳۳ نشان داده شده است. مقاومت نمونه‌ها در دمای محیط بسیار بزرگ بود. مقایسه مقاومت نمونه‌ها در یک دمای نوعی (100°C) نشان داد که مقاومت نمونه‌ها با انجام آرایش (تا حدود ۲۰٪) کاهش می‌یابد. کاهش مقاومت الکتریکی با انجام آرایش نمونه Z_4 (۳۰٪) مقاومت مجدداً افزایش می‌یابد. کاهش مقاومت الکتریکی با انجام آرایش و افزایش آن تا ۲۰٪ (نمونه Z_3) احتمالاً بدلیل افزایش تهی‌جای‌های اکسیژن باشد. به طور کلی جانشینی عناصر دارای یونهای دو ظرفیتی با بیسموت می‌تواند منجر به افزایش تهی‌جای‌های اکسیژن و در نتیجه بهبود در رسانش الکتریکی شود [۹۳]. با افزایش آرایش نیکل تا ۳۰٪ نمونه Z_4 شاهد افزایش در مقدار مقاومت هستیم که این افزایش می‌تواند بدلیل وجود فازهای ناخالصی در این نمونه باشد. نتایج بدست آمده با گزارش گروه زیودینگ و همکاران برای فریت بیسموت آلاییده با نیکل به روش سل-ژل در تطابق است [۹۴].



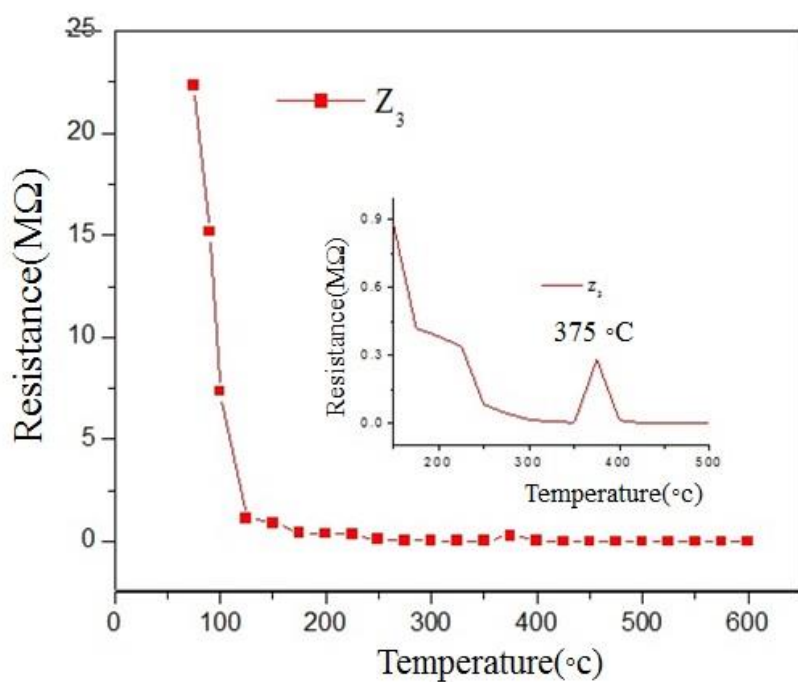
شکل ۴-۲۸: منحنی تغییرات مقاومت بر حسب دما برای نمونه فریت بیسموت خالص (BA600)



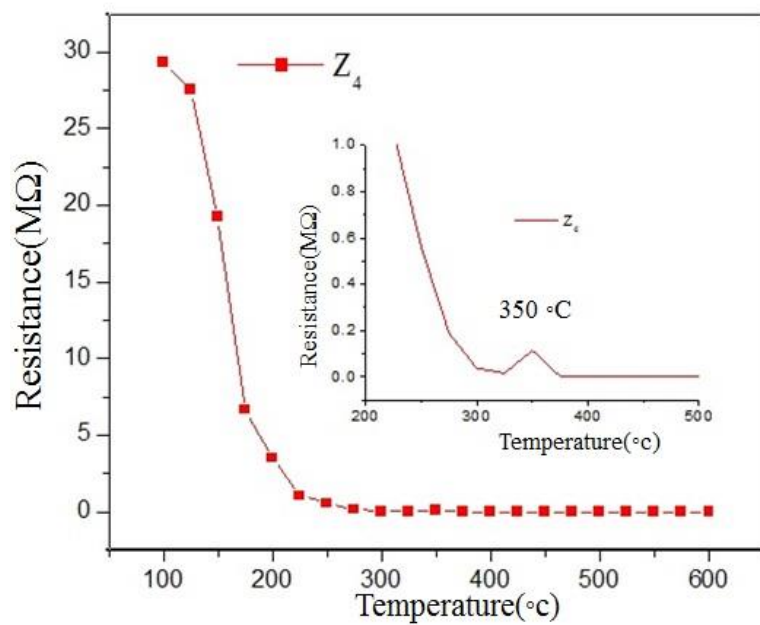
شکل ۴-۲۹: منحنی تغییرات مقاومت بر حسب دما نمونه فریت بیسموت آلانیده با نیکل ۵٪ (Z₁).



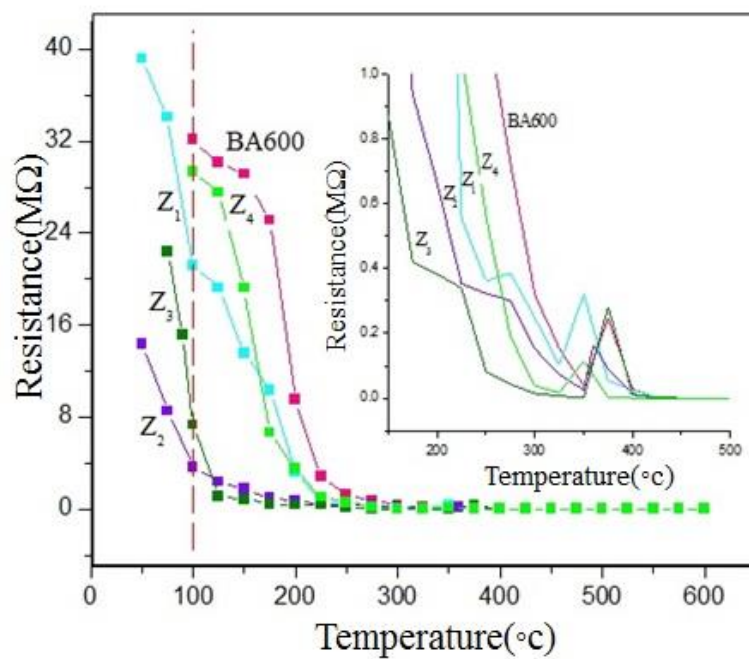
شکل ۴-۳: منحنی تغییرات مقاومت بر حسب دما نمونه فریت بیسموت آلائیده با نیکل ۱۰٪ (Z_2).



شکل ۴-۳۱: منحنی مقاومت بر حسب دما نمونه فریت بیسموت آلائیده با نیکل ۲۰٪ (Z_3).



شکل ۴-۳۲: منحنی تغییرات مقاومت بر حسب دما نمونه فریت بیسموت آلائیده با نیکل ۳۰٪ (Z_4).



شکل ۴-۳۳: منحنی تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌ها بر حسب دما.

نتیجه گیری

بررسی خواص فیزیکی، ساختاری، اپتیکی نمونه‌های BA500 و BA600 سنتز شده به

روش میکروویو

در این کار نمونه‌های خالص فریت بیسموت را با استفاده از روش میکروویو سنتز شدند. سپس پودرهای تهیه شده در دمای ۵۰۰ و ۶۰۰ کلسینه شدند. مقایسه طیف‌های پراش پرتو X نتایج نمونه BA500 با نمونه BA600 نشان داد که با افزایش دمای کلسینه، اندازه بلورک‌ها نیز افزایش یافته و بلورینگی نمونه بهبود پیدا می‌کند. همچنین با افزایش دمای کلسینه ثابت شبکه c اندکی کاهش و ثابت شبکه a اندکی افزایش یافتند. با افزایش دمای کلسینه، اندازه بلورک‌ها افزایش و در نتیجه همانگونه که انتظار داشتیم کرنش در شبکه بلوری کاهش یافت. مقایسه طیف‌های جذب نشان دادند که رفتار منحنی جذب در نمونه BA600 نسبت به نمونه BA500 کمی متفاوت است. به این معنی که افزایش میزان جذب با افزایش انرژی فوتون فرودی برای نمونه BA600 در انرژی‌های کمتر به طور قابل توجهی با شیب تندتر اتفاق می‌افتد که این می‌تواند بیانگر این واقعیت باشد که منحنی جذب با افزایش دمای کلسینه (در نمونه BA600) یک جابجایی قرمز از خود نشان می‌دهد بنابراین گاف نواری برای این نمونه نسبت به نمونه کلسینه شده در دمای $500^{\circ}C$ (BA500) کاهش یافته است. از سوی دیگر افزایش میزان جذب در نمونه BA600 نسبت به نمونه BA500 در محدوده طول موجی ۵۰۰-۳۰۰ ممکن است به دلیل افزایش تعداد مرز دانه‌ها در این نمونه (به دلیل کوچکتر بودن اندازه بلورک‌ها) بوده باشد. قله ضعیف مشاهده شده در موقعیت طول موجی ۹۶۶ در نمودار جذب هر دو نمونه مربوط به جذب توسط محلول آبی که نمونه‌های پودری در آن پخش شدند بود. مقادیر بدست آمده برای گاف نواری نمونه‌ها نشان دادند که با افزایش دمای کلسینه گاف نواری از مقدار $2/248 eV$ برای نمونه BA500 به مقدار $2/208 eV$ برای نمونه BA600 کاهش می‌یابد.

ریخت شناسی نمونه‌های BA500 و BA600

بررسی تصاویر SEM نشان دادند که نانو ذرات فریت بیسموت خالص به صورت کلوخه‌ای و کروی رشد یافته و توزیع ذرات نیز تقریباً یکنواخت است. اگر چه این یکنواختی برای نمونه فریت بیسموت کلسینه شده در دمای $600^{\circ}C$ کمی بهتر بود. بررسی تصاویر SEM نمونه‌ها در مقیاس 500 nm نشان داد که برای نمونه BA600 مرز دانه‌ها واضح‌تر و توزیع ذرات یکنواخت‌تر است.

بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی نمونه‌های آلایش یافته با نیکل

نمونه‌های فریت بیسموت آلاییده با نیکل را با استفاده از روش مایکروویو سنتز شدند. سپس پودرهای آلایش یافته با نیکل ۰/۳، ۰/۲، ۰/۱، ۰/۰۵ و ۰ در $600^{\circ}C$ کلسینه شدند. آنالیز طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌ها حاکی از تشکیل فاز بلوری رومبوهدرال نمونه‌ها با حضور تشکیل فاز ناخالصی $Bi_{36}Fe_2O_{57}$ بود. نتایج بدست آمده نشان دادند که اندازه متوسط بلورک‌ها با افزایش آلایش ابتدا کمی کاهش و سپس با افزایش بیشتر آلایش تا ۲۰٪ مجدداً افزایش می‌یابند. همچنین کرنش در شبکه بلوری نیز با افزایش در صد آلایش نیکل افزایش می‌یابد. با توجه به افزایش اندازه دانه‌ها با افزایش در صد آلایش نیکل، لذا ممکن است افزایش کرنش شبکه مربوط به جانشانی یون‌های نیکل در جایگاه‌های میانینی شبکه بلوری و در نتیجه تشکیل نقص‌های نقطه‌ای میانینی باشد. تغییر در مقادیر ثابت‌های شبکه به-خصوص ثابت a ممکن است به دلیل جانشانی یونهای نیکل (با شعاع یونی بزرگتر) به جای یونهای آهن (با شعاع یونی کوچکتر) رخ داده باشد. همچنین نشان دادند که با افزایش آلایش نیکل ثابت شبکه a نیز کمی افزایش می‌یابد. ثابت شبکه a برای نمونه‌های Z_1 ، Z_2 و Z_3 به ترتیب برابر $5/569$ ، $5/571$ و $5/583$ بدست آمدند. همچنین ثابت شبکه‌های c نیز با افزایش نیکل ابتدا کمی افزایش سپس کاهش یافت. طیف جذب نمونه‌ها نشان داد که با افزایش آلایش نیکل میزان جذب نمونه‌ها کاهش می‌یابد. همچنین گاف نواری نمونه‌ها با افزایش آلایش نیکل افزایش یافت. برای نمونه‌های Z_1 ، Z_2 و Z_3 به ترتیب برابر $2/24$ ، $2/66$ و $3/44(eV)$ بدست آمدند. بررسی حلقه‌های پسماند نمونه‌ها

نشان دادند که با جانشینی یونهای نیکل بجای آهن و افزایش غلظت آن مغناطش اشباع نیز قدری افزایش میدان وادرننگی نمونه‌ها کاهش می‌یابند. نتایج اندازه گیری مربوط به حلقه پسماند نمونه فریت بیسموت بدون آرایش $BA600$ ، در بازه میدانی اعمالی، نشان داد که مغناطش برای این نمونه به حالت اشباع نرسیده و تقریباً " بطور خطی با میدان افزایش می‌یابد، یعنی نمونه خالص بیشتر رفتار یک ماده پادرومغناطیس (حلقه پسماند به شکل خط مستقیم و بدون اثری از اشباع مغناطیسی) را از خود نشان می‌دهد.

ریخت شناسی نمونه‌های آرایش یافته با نیکل

مقایسه تصاویر SEM این نمونه‌ها نشان دادند که به طور کلی افزایش آرایش نیکل تا اندازه‌ای باعث متراکم شدن بیشتر ساختار و نیز افزایش اندازه دانه‌ها می‌شود. در واقع حضور کلوخه‌هایی که از چسبیدگی ذراتی در ابعاد بین 50 تا 30 nm ایجاد شده‌اند در تصاویر SEM این نمونه‌ها قابل مشاهده بودند.

بررسی خواص فروالکتریکی نمونه‌ها

برای اندازه‌گیری ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک نمونه‌های خالص و آلاییده فریت بیسموت ابتدا نمونه‌های پودری توسط دستگاه پرس به قرص تبدیل شدند. سپس این نمونه‌ها در دمای 600 درجه سانتیگراد به مدت 2 ساعت کلسینه شدند. همچنین برای الکتروود گذاری جهت ایجاد اتصال از پوشش طلا استفاده شد. مقایسه رفتار ثابت‌های دی الکتریک و همچنین اتلاف دی الکتریک نمونه‌ها نشان دادند که برای همه نمونه‌ها با افزایش فرکانس تا حدود 1000 Hz اتلاف دی الکتریک و ثابت دی الکتریک کاهش یافته و پس از آن این دو کمیت به مقدار ثابتی میل می‌کنند. عامل ایجاد ثابت دی الکتریک بزرگ در نمونه‌های خالص و آلاییده، قطبش فصل مشترک است که ناشی از تفاوت هدایت الکتریکی دانه و مرز دانه می‌باشد. قطبش فصل مشترک (یا همان پدیده ماکسول- واگنر) را به بار فضایی نسبت داده شد، که در محدوده هرتز و کیلوهرتز فعال بوده و با افزایش بیش‌تر فرکانس

غیر فعال می شود. می توان گفت تاثیر آرایش نیکل و همچنین ساختار نانو بلور عامل تغییرات شدید ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک در فرکانس های کم باشد. با آرایش نیکل شاهد کاهش بیشتر ثابت دی الکتریک در نمونه ها با افزایش فرکانس بودیم. مقایسه رفتار ثابت دی الکتریک نمونه ها نشان می دهد که Z_1 (آرایش ۰.۵٪) بیشترین ثابت دی الکتریک و نمونه Z_4 (آرایش ۰.۳۰٪) کمترین ثابت دی الکتریک را در بین نمونه های آلائیده دارا می باشند. بنابراین ثابت دی الکتریک نمونه ها با افزایش مقدار نیکل کاهش یافت. یکی دیگر از عوامل کاهش ثابت دی الکتریک در نمونه های آلائیده با افزایش درصد آرایش به انقباض حجم سلول واحد نسبت داده شد، از آنجا که شعاع یونی نیکل از آهن بیشتر است انتظار می رود نیکل راحت تر در فضای هشت وجهی اکسیژن قرار گیرد.

بررسی مقاومت الکتریکی نمونه های فریت بیسموت خالص و آرایش یافته با نیکل

برای نمونه خالص فریت بیسموت ضمن مشاهده افت مقاومت الکتریکی با افزایش دما شاهد یک افزایش ناگهانی در مقاومت این نمونه در دمای $375^{\circ}C$ بودیم. در نمونه با آرایش ۰.۵٪ این افزایش در مقاومت الکتریکی در دمای $350^{\circ}C$ اتفاق افتاد و سپس مجدداً مقاومت الکتریکی کاهش یافت. برای سایر نمونه های آلائیده با نیکل (۰.۱۰٪، ۰.۲۰٪ و ۰.۳۰٪) این افزایش به ترتیب در دماهای ۳۶۰، ۳۷۵ و $350^{\circ}C$ اتفاق افتاد و در دماهای بالاتر از آن مجدداً مقاومت الکتریکی کاهش یافت. با توجه به اینکه دمای نیل برای نمونه حجمی $BiFeO_3$ در حدود $370^{\circ}C$ می باشد، لذا قله های مشاهده شده در مقاومت الکتریکی نمونه ها در این محدوده دمایی احتمالاً بدلیل گذار مغناطیسی می باشد که در ترابرد الکتریکی موثر است. مقایسه مقاومت نمونه ها در یک دمای نوعی ($100^{\circ}C$) نشان داد که مقاومت نمونه ها با انجام آرایش (تا حدود ۰.۲۰٪) کاهش می یابد. این بررسی نشان داد که آرایش در نمونه Z_4 (۰.۳۰٪) مقاومت الکتریکی مجدداً افزایش یافت. کاهش مقاومت الکتریکی با انجام آرایش و افزایش آن تا ۰.۲۰٪ (نمونه Z_3) به افزایش تهی جاهای اکسیژن نسبت داده شد. به طور کلی جانشینی

عناصر دارای یونهای دو ظرفیتی با بیسموت می تواند منجر به افزایش تهی جاهای اکسیژن و در نتیجه بهبود در رسانش الکتریکی شود.

مراجع

- [1]. S. Dong, J.F. Li, D. Viehland *Ultrahigh magnetic field sensitivity in laminates of TERFENOL-D and Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ crystals*, **2003** J. App. Phys., Vol **83**, **11E**.
- [2]. A.S. Poghossian, H.V. Abovian, P.B. Avakian, S.H. Mkrtchian, V.M. Haroutunian *Bismuth ferrites: new materials for semiconductor gas sensors*, **1991** Sensors and Actuators B, **4**, **545-549**.
- [3]. G.A. smolenesky, Isupov, V.A, Agron Vsk a ya, A.I," New ferroelectrics of complex com position of the type, Sv.v.phys.solid stste.**1pp.1689-2009**.
- [4]. Catalan G. and scott, j.t,"physics and Applications of Bismuth ferrite", Adv. Mater, **21**, pp,**2463-2485**, **2009**.
- [5]. j.f. Scott, "Magnetic phases of bismuth ferrite" j. Magn.mater **321**,pp **1689-1691**, **2009**.
- [6]. حسین زاده , م. "ساخت و بررسی ویژگی های ساختاری، مغناطیسی و فروالکتریکی نانوبلورکهای چندفروئی BiFe_{1-x}Co_xO", پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد
۱۳۹۱
- [7]. N.A. Hill *Why are there so few magnetic ferroelectrics*, **2000**, J. Phys. Chem., **B24**, **6694**
- [8]. E.C Stoner *Atomic moments in ferromagnetic metals and alloys with nonferromagnetic element*, **1933**, Pilos. Mag., **15**, **1080**.
- [9]. L. Sun, , Hao, Y., Chien, C. L., & Searson, P. C. (2005). Tuning the properties of magnetic nanowires. *IBM Journal of Research and Development*, **49**(1), **79-102**.
- [10]. R. A.Mccurrie, (1994), *Ferromagnetic Materials Structure and properties*, University of Bradford, UK,
- [11]. R. Cohen, B Brauer, E. Nir, L. Grace, *Resonance-enhanced multiphoton ionization spectroscopy of dipeptides*, **2000**, Phys. Chem., A, Vol. **104**, No. **27**.

- [12]. R. C. Kell; Modern applications of ferroelectricity; *BRIT. J. APPL. PHYS.* (1963) VOL. 14 249-255.
- [13] B. R. Holeman and W.M. Wreathallj; Thermal-imaging camera tubes with pyroelectric targets; *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1971), Vol. 4 Printed in Great Britain 1898-1911.
- [14]. P. Curie, "Sur la symétrie dans les phénomènes physiques. Symétrie d'un champ électrique d'un champ magnétique", *J. Physique*, 3 (1894) 393-416.
- [15]. P. Debye, "Bemerkung zu einigen neuen Versuchen über einen magnetoelektrischen Richteffekt", *Z. Phys.*, 36 (1926) 300-301.
- [16]. L. D. Landue and E. Lifshitz, "Electrodynamics of Continuous Media", Addison-Wesley, Reading, Mass, USA (1960).
- [17] K. F. Wang, J. M. Liu and Z. F. Ren, "Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders", *Adv. Phys.*, 58 (2009) 321-448.
- [18]. W. Erenstein, N. D. Mathur and J. F. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials", *Nature*, 442 (2006) 759-765.
- [19]. I. E. Dzyaloshinskii, "On the magnetoelectrical effects in antiferromagnetics", *Sov Phys. JETP*, 37 (1960) 628-629.
- [20]. D. N. Astrov, "The magnetoelectric effect in antiferromagnetics", *Sov. Phys. JETP*, 11 (1960) 708-709.
- [21]. G. A. Smolenskii and I. E. Chupis, "Ferroelectromagnets", *Sov. Phys. Usp.* 25 (1982) 475-493.
- [22]. Y. J. Choi, H. T. Yi, S. Lee, Q. Huang, V. Kiryukhin and S. W. Cheong, "Ferroelectricity in an Ising chain magnet", *Phys. Rev. Lett.*, 100 (2008) 047601/1-047601/4.
- [23]. N. A. Spaldin and M. Fiebig, "The renaissance of magnetoelectric multiferroics" *Science*, 309 (2005) 391-392.
- [24]. S. W. Cheong, M. Mostovoy, "Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity" *Nature Mater.*, 6 (2007) 13-20.
- [25]. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura, "Magnetic control of ferroelectric polarization", *Nature*, 426 (2003) 55-58.

[26]. R. Ramesh and N.A. Spaldin, "Multiferroics: progress and prospects in thin films", *Nature Mater.*, **6** (2007) 21-29.

[27]. G. Catalan and J. F. Scott, "Physics and application of bismuth ferrite", *Adv. Mater.*, **21** (2009) 2463-2485.

[28]. N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe and H. Kitô, "Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe_2O_4 ", *Nature*, **436** (2005) 1136-1138.

[29]. W. Prellier, M. P Singh and P. Murugavel "The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film", *J. Phys.: Condens. Matter.*, **17** (2005) R803.

[30]. M. Fiebig, C. Degenhardt and R. V. Pisarev, "Magnetic phase diagram of HoMnO_3 ", *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 8867-8869.

[31]. N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha and S-W. Cheong, "Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields", *Nature*, **429** (2004) 392-395.

[32]. F. Jona, and G. Shirane, "Ferroelectric Crystals", *Dover: New York*, (1993) 216-261.

[33]. V. S Filip'ev, I. P Smol'yaninov, E. G Fesenko, and I. I Belyaev, "Synthesis of BiFeO_3 and determination of the unit cell", *Kristallografiya* **5** (1960) 958.

[34]. J. D. Bucci, B. K. Robertson, W. J. James, "The precision determination of the lattice parameters and the coefficients of thermal expansion of BiFeO_3 ", *J. Appl. Cryst.*, **5** (1972) 187-191.

[35]. I. Sosnovska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele, "Spiral magnetic-ordering in bismuth ferrite", *J. Phys. C-Solid State Phys.*, **15** (1982) 4835-4846.

[36]. J. P. Rivera, H. Schmid, "On the birefringence of magnetoelectric BiFeO_3 ", *Ferroelectrics*, **204** (1997) 23-33.

[37]. I. Puspitasari, T. P. Gujar, *Matt. Sci. Eng* **B140**(2007) 199-202.

[38]. E. Burestion, (1954), "Anomalous Optical Absorption Limit in In Sb" *Phys. Rev* **93**.pp632

[39]. بی آرام، علیرضا، (۱۳۸۸) پایان نامه کارشناسی ارشد "بررسی خواص الکتریکی و اپتیکی

رساناهای شفاف رشد یافته بر سطح سیلیکون متخلخل با ابعاد نانو و میکرومتری" گروه فیزیک

دانشگاه صنعتی شاهرود.

- [40]. J. H. Schmid, "Multi-Ferroic Magnetoelectrics", *Ferroelectrics*, **162** (1994) 665-685.
- [41]. P. Royen and K. Swars, "Das System Wismutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 Mol% Eisenoxyd", *Angew. Chem.*, **69** (1957) 779/1-779/24.
- [42]. F. Kubel, and H. Schmid, "Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomaincrystal of the perovskite BiFeO₃", *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **46** (1990)698-702.
- [43]. G. A. Smolensky, V. A. Isupov, and A. I. Agronovskaya., "A new group of ferroelectrics-(with layered structure)", *Sov Phys Solid State*, **1** (1959) 149-150.
- [44]. G. Achenbach, W. J. James, and R. Gerson, "Preparation of Single-Phase Polycrystalline BiFeO₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **8** (1967) 437/1-437/1.
- [45]. A. K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J. B. Dadson, and G. B. Loutts, "Magnetic and electrical properties of single phase multiferroic", *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) 093903/1-093903/4.
- [46]. S-T Zhang, Y. Zhang, M-H Lu, C-L Du, Y-F Chen, Z-G Liu, Y-Y Zhu, and N-B Ming, "Substitution-induced phase transition and enhanced multiferroic properties of Bi_{1-x}La_xFeO₃ ceramics", *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006) 162901/1-162901/3.
- [47]. N. Jeon, D. Rout, W. Kim, and S. L. Kang, "Enhanced multiferroic properties of single-phase BiFeO₃ bulk ceramics by Ho doping," *Appl. Phys. Lett.*, **98** (2011) 072901/1-072901/3.
- [48]. J. K. Kim, S.S. Kim, and W-J Kim, "Sol-gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO₃", *Mater Lett.*, **59** (2005) 4006-4009.
- [49]. T. Park, G.C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, A. R. Moodenbaugh, and S. S. Wong, "Size dependent magnetic properties of single crystalline multiferroic BiFeO₃ nanoparticles", *Nano Lett.* **7** (2007) 766-772.
- [50]. Y. Wang, G. Xu, Z. Ren, X. Wei, W. Weng, P. Du, G. Shen, and G. Han, "Low temperature polymer assisted hydrothermal synthesis of bismuth ferrite nanoparticles", *Ceram. Int.*, **34** (2008) 1569-1571.
- [51]. D-C Jia , J-H Xu, H. Ke, W. Wang, Y. Zhou, "Structure and multiferroic properties of BiFeO₃ powders", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29** (2009) 3099-3103.
- [52]. J. Prado-Gonjal, M. E. Villafuerte-Castrejo'n, L. Fuentes, E. Mora'n, "Microwave-hydrothermal synthesis of the multiferroic BiFeO₃", *Mater. Res. Bull.*, **44** (2009)1734-1737.

- [53]. X. Wang, , Y.g. Zhang, and Z. Wu, *Magnetic and optical properties of multiferroic bismuth ferrite nanoparticles by tartaric acid-assisted sol–gel strategy*. Materials Letters, **2010. 64(3): p. 486-488.**
- [54]. Y. Wang, Q. Jiang, H. He, Nan CW. Appl Phys Lett **2006;88:142503.**
- [55]. C. Chen, J Cheng, S .Yu, Che L, Meng Z. J Cryst Growth **2006;291:135.**
- [56]. T-J. Park, Papaefthymiou GC, Viescas AJ, Moodenbaugh AR, Wong SS. Nano Lett **2007;7:766.**
- [57]. Y. Wang, G. Xu, Z. Ren, X. Wei, W .Weng, Du P, et al. J Am Ceram Soc **2007;90:2615.**
- [58]. J. Pankove Optical processes in semiconductors. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall; **1971.**
- [59]. X. Wang, L. Li, ST. Wang, Guo QH, Zhang ZD, Qian YT. J Nanosci Nanotechno **2006;6:2042.**
- [60]. Y.A.Chaudhari, Chandrashekhar M. Mahajan ., *Structural, magnetic and dielectric properties of nano-crystalline Ni-doped BiFeO₃ ceramics formulated by self-propagating high-temperature synthesis*. Journal of Advanced Ceramics, **2013. 2(2): p. 135-140.**
- [61].L.Peng, Hongmei Dengb, Jianjun Tiana, Qing Rena,Cheng Penga,Zhipeng Huang a, *Influence of Co doping on structural, optical and magnetic properties of BiFeO₃ films deposited on quartz substrates by sol–gel method*. Applied Surface Science, 2013. **268: p. 146-150.**
- [62]. B.Guo, Hongmei Dengb, Xuezhen Zhaia, Wenliang Zhou ., *Cr doping-induced structural phase transition, optical tuning and magnetic enhancement in BiFeO₃ thin films*. Materials Letters, **2017. 186: p. 198-201.**
- [63]. Y. Li Hui-Jing Yang a,Wei-Guang Yang a, Zhi-Ling Hou b , *Structure, ferromagnetism and microwave absorption properties of La substituted BiFeO₃ nanoparticles*. Materials Letters, **2013. 111: p. 130-133.**
- [64]. JD .Bucci, Robertso BK, James WJ. Journal of Applied Crystallography **1972;5: 187–91.**
- [65]. B.Dhanalakshmi, K. Pratap b, B. Parvatheeswara Rao a, P.S.V. Subba Rao ., *Effects of Mn doping on structural, dielectric and multiferroic properties of BiFeO₃ nanoceramics*. Journal of Alloys and Compounds, **2016. 676: p. 193-201.**
- [66]. T. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, A.R. Moodenbaugh, S.S. Wong, Sizedependent magnetic properties of nanoparticles, Nano Lett. **7 (2007)766e772.**

- [67] A. Kumar PoorvaSharma b, WenboYang a, DineshVarshney b, Qi Li., *Effect of La and Ni substitution on structure, dielectric and ferroelectric properties of BiFeO₃ ceramics*. *Ceramics International*, 2016. **42(13)**: p. **14805-14812**
- [68]. E. N. Kaufmann and Wiley J. & Sons, Inc., "Characterization of Materials", (2003) Vol. 3, 2nd Edition.
- [69]. B. Fultz. And j. Howe. "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials", Springer, (2007).
- [70]. B. Gates, B. Mayers, B. Cattle, Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.*, (2002), **12,219**.
- [71]. P. R Patil, P. S. Patil, "Perpartition of mixed oxide MoO₃- WO₃ thin films by spray pyrolysis technique and their characterization" *Thin Solid Films* **382 (2001) 13-22**.
- [72]. A. Sawaby, M. S. Selim, S.Y. Marzouk, A. Hosny, "Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films", (2010), *Physica B*, **405, 3412-3420**.
- [73]. A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi, " Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD", *World Journal of Nano Science and Engineering*, **2012, 2, 154-160**.
- [74]. S. Dabbous. T. Nasrallah. J. Ouerfelli. K. Boukbaker. M. Amlouk. S. Belgacem (2009) "Study of structural and optical properties of sprayed WO₃ thin films using enhanced characterization technique along with the Boubaker polynomials Expansion Scheme (BPES) " *journal of Alloys and Compounds*, **487,286-292**.
- [75]. , K. N. Harish., Naik, H. B., Kumar, P. P., Vishwanath, R., & Kumar, G. Y. "Optical and photocatalytic properties of CdFe₂O₄ nanocatalysts: potential application in water treatment under solar light irradiation" (2013) *Arch. Appl. Sci. Res.*, **5, 42-51**.
- [76]. [خیاطیان ع، (۱۳۳۴ ، پایان نامه کارشناسی ارشد، فیزیک حال جامد دانشگاه کاشان.
- [77]. Y.Huang, , Tang, Y., Wang, J., & Chen, Q. (2006) "Synthesis of MgFe₂O₄ nanocrystallites under mild conditions" *Materials Chemistry and physics*, **97(2), 394-397**.
- [78]. M.Srivastava, , Ojha, A. K., Chaubey, S., Sharma, P. K., & Pandey, A. C. (2010) "Influence of pH on structural morphology and magnetic properties of ordered phase cobalt doped lithium ferrites nanoparticles synthesized by sol-gel method" *Materials Science and Engineering: B*, **175(1), 14-21**.
- [77]. , K.J Kim.; Park, Y.R.; "Large and abrupt optical band gap variation in In-doped ZnO", *Applied Physics Letters* **78 (2001)475-477**.

- [78]. , P.R. Vanga, R. Mangalaraja, and M. Ashok, *Effect of (Nd, Ni) co-doped on the multiferroic and photocatalytic properties of BiFeO₃*. Materials Research Bulletin, **2015. 72: p. 299-305**.
- [79]. G.Catalan, y.F. Scatt, "physics and applications of bismuth ferrite" Adv.Mater.**21(2009) 2463-2485**.
- [80]. F. Gao, Y .Yuan, Wang KF, Chen XY, Chen F, J-M Liu, et al. Appl Phys Lett **2006;89:102506**.
- [81]. Bi L, Taussig AR, Kim H, Wang L, Dionne GF, Bono D, et al. Phys Rev B **2008;78:104106**.
- [82]. I. Dzyaloshinsky, J. phys. Chem. Solids **4241(1958)**.
- [83]. T.Moriya, phys. Rev. **120,91(1960)**.
- [84]. V. R. Pallcar,d.c. kundliya, s.k. malik, " Effect of mn substitution on magnetoelectic peropertise of bismuth ferrite system" j.Appl. phys.**93(2003)4337-4339**.
- [85]. J.B. Li, G.H. Ruo.xiao, Y. Xiao, y. k Liang, J. Luo, G. Y. Liu,J. R. Chen," structural evolution and phsical peroperties of $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ ceramics ", Acta mater. **58(2010)3701-3708**.
- [86]. K. C. Kao, Dielectric Phenomena In Solids, pp.**41-44,51-77**, Elsevier Academic Press, USA, **2004**.
- [87]. B. Cheng, Y. Lin, J. Cai, and C. Nan, "Preparation of Mg and Ti Co-doped NiO-based Ceramic and Its High Dielectric Properties", Key Engineering Materials, Vols. **368-372**, High-Performance Ceramics V, pp. **37-39**, **2008**.
- [88]. S. Kurien, J. Mathew, S. Sebastian, S.N. Potty, K.C. George, "Dielectric behavior and ac electrical conductivity of nanocrystalline nickel aluminate", Materials Chemistry and Physics, Vol. **98**, pp. **470–476**, **2006**.
- [89]. S. Kurien, J. Mathew, S. Sebastian, S.N. Potty, K.C. George, "Dielectric behavior and ac electrical conductivity of nanocrystalline nickel aluminate", Materials Chemistry and Physics, Vol. **98**, pp. **470–476**, **2006**.
- [90]. A. J. Moulson, and J. M. Herbert, Electroceramics , 2nd Edition, pp.**243-260,323-329** , John Wiley & Sons Ltd, England, **2003**.
- [91]. M.W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, Institute of Physics Publishing, Bristol, pp.**471- 494**, **2003**.
- [92]. J.Chen, , Junling Wang,Haiyang Dai,Tao li , *Investigations on the structure, defects, electrical and magnetic properties of Ni-substituted BiFeO₃ ceramics*.

Journal of Materials Science: Materials in Electronics, **2016. 27(11): p. 11151-11157.**

[93]. X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M.G. Blamire, J.L. MacManus-Driscoll, *Appl. Phys. Lett.* **2005, 86:062903.**

[94]. Y.Wang, H. and X. Qi, *The effects of nickel substitution on bismuth ferrite.* *Procedia Engineering*, **2012. 36: p. 455-461.**

Abstract

In this thesis, we studied the structural, optical, magnetic, electrical and ferroelectric properties of pure and Ni doped-Bismuth ferrite (BiFeO_3) samples. The samples were synthesized by microwave method. For characterization of the samples, field emission scanning electron microscope (*FESEM*), X-ray diffraction (*XRD*), optical spectroscopy (*UV-Vis*), vibrating sample magnetometer (*VSM*) and *LCR* meter were used. Un-doped samples were prepared with two sintering temperatures of 500 and 600 and the doped samples were synthesized with different molar percentage of 5%, 10%, 20%, 30%. X-ray diffraction patterns of the samples were shown that the samples have perovskite structure and average crystallite size increase with increasing sintering temperature. Optical studies of the samples were revealed the band gap decreases with increasing of the sintering temperature. The XRD data of the doped samples indicated as Ni dopant increases, the impurity phases also increase. Moreover, the band gap of doped samples decreased with increasing of the dopant. The recorded hysteresis curves of the samples indicated that the Ni doped samples had paramagnetic behavior. Variation of dielectric constants of the samples with frequency revealed that the dielectric constant and dielectric loss decrease with doping. Comparison of the electrical resistance of the samples with temperature was shown the reduction of the electrical resistivity with doping until approximately 20% and then increasing for 30% dopant.

Keywords: *microwave method ,magnetic properties, optical properties, dielectric properties.*



Faculty of Physics and Nuclear Engineering

MSc Thesis in Nanophysics

Effect of Ni transition metal doping on structural and electrical properties of BiFeO_3 ferroelectric

By: Zaremorzi Aghil

Supervisor:

**Dr Morteza Izadifqrd
Dr Mohammad Ebrahim Ghazi**

February 2017