

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد

عنوان:

سنتز و مشخصه یابی فروالکتریک BiFeO_3

نگارنده: علی دربهبشتی

اساتید راهنما

دکتر محمد ابراهیم قاضی

دکتر مرتضی ایزدی فرد

تیر ۱۳۹۶

شماره:
تاریخ:

باسم تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صور جلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

یا نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای علی دربهشتی با شماره دانشجویی ۹۳۰۷۴۷۴ رشته فیزیک گرایش حالت جامد تحت عنوان سنتز و مشخصه یابی فروالکترونیک BiFeO_3 که در تاریخ ۱۳۹۶/۰۴/۱۷ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید. به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با امتیاز ... درجه ...) مردود
نوع تحقیق: نظری عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استانداره نامی اول	دکتر محمد لراهم فاشی	دانشیار	
۲- استانداره نامی دوم	دکتر مرتضی ایزدی فرد	دانشیار	
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر سید ایمان حسینی	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر حسین عشقی	استاد	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر رشید ولی	استاد	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر مهدی مومنی

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تصوه: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم اثر

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایشاد و از خودگذشتگان
به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین روزگار ان بهترین پشتیبان است
به پاس قلب های بزرگشان که فریاد رس است و سرگردانی و ترس در پناهندگان به شجاعت می گراید
و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند
با سپاس از سه وجود مقدس این مجموعه را تقدیم می کنم
آنکه ناتوان شد تا به توانایی برسم ...
مویزش سپید شد تا رو سفید شوم ...
و عاشقانه سوخت تا گرما بخش وجود و روسمگر را بهم باشد ...

پدرم

مادرم

همسرم

تقدیر و تشکر

پاس میکران پروردگار یکتا را که هستی، مان بخشید و با لطف بی‌کرانش بر من منت نهاد تا این بنده تحمیر قدمی هر چند کوچک در

راه کنترش علم برداشته و کستره‌ی علم بزرگان بهره‌برداری نمایم. ای جانب بر خود لازم می‌دانم از زحمات اساتید بزرگوار این

پژوهش جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد که در کمال سع صدر، با حسن خلق و فروتنی، از

بیچ‌گلی در این عرصه بر من دریغ نمودند و زحمت راهنمایی این پایان‌نامه را بر عهده گرفتند.

و از تمام دوستانم و همکاران عزیزم در آزمایشگاه که سخطاتی سرشار از صفا و صمیمیت برایم به یادگار گذاشتند به خاطر حمایت ایشان

پاسگزارم و از خداوند منان توفیق روز افزون آنان را خواستارم.

و در پایان قدردان حضور و حمایت خانواده‌ام در تمام مراحل زندگی ام می‌باشم.

تعهد نامه

اینجناب علی دربهبشتی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز و مشخصه یابی فروالکتریک BiFeO_3 تحت راهنمایی جناب آقایان دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می شوم:

تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجناب 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: ۱۳۹۶/۰۴/۱۷

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 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 مطالعه‌ی خواص ساختاری، مورفولوژی سطح، خواص اپتیکی، و مغناطیسی و همچنین بررسی خواص دی‌الکتریکی، نمونه‌های پودری تهیه شده، فریت بیسموت به روش مایکروویو پرداخته ایم. برای مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، مشخصه‌یابی مغناطیسی از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)، مشخصه‌یابی اپتیکی از طیف سنجی اپتیکی (UV-Vis) و همچنین از دستگاه LCR متر برای بررسی خواص دی‌الکتریک نمونه‌ها، استفاده کرده‌ایم. نمونه‌های پودری با استفاده از محلول نیترات بیسموت ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) و نیترات آهن ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) و همچنین اسید اوره و اسید نیتریک تهیه شدند. در این نمونه‌ها طیف XRD نشانگر ساختار بلوری پودرهای فریت بیسموت خالص و آلائیده با کلسیم و نیکل با ساختار لوزی‌رخ و گروه فضایی $R\bar{3}c$ می‌باشد و تصاویر FESEM حاکی از شکل‌گیری کلوخه‌ای نانو پودرها هستند. همچنین مشخص شد که با افزودن ناخالصی اندازه دانه‌ها به حدود ۵۰ نانومتر رسیده است. بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها نشان داد که نمونه‌های بدون آلائش دارای فاز آنتی فرومغناطیس هستند اما با آلائش عناصر کلسیم و نیکل خواص مغناطیسی نمونه‌ها بهبود یافت. گاف نواری نمونه‌های تهیه شده نیز با استفاده از دستگاه طیف سنج نوری UV-Vis حدود $(eV) 2.18 - 1.38$ بدست آمده است. بررسی خواص دی‌الکتریک نمونه‌ها نیز نشان دهنده اثر ماکسول واگنر می‌باشد که در فرکانس‌های بالاتر از 1000 Hz دوقطبی‌ها غیر فعال می‌شوند و ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها مستقل از میدان الکتریکی رفتار می‌کنند.

کلید واژه‌ها: فریت بیسموت $BiFeO_3$ ، مایکروویو، مورفولوژی، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، خواص مغناطیسی و خواص دی‌الکتریکی.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

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

دربهشتی علی، قاضی محمد ابراهیم، ایزدی فرد مرتضی، کنفرانس ماده چگال دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی
تهران ۱۳ و ۱۴ بهمن ۱۳۹۵

۲- " بررسی تاثیر غلظت نیترات بیسموت و آهن بر خواص ساختاری و مغناطیسی فریت بیسموت "

دربهشتی علی، قاضی محمد ابراهیم، ایزدی فرد مرتضی، بیست و چهارمین کنفرانس کانی شناسی و بلور شناسی، - دانشگاه صنعتی شاهرود ۶ و ۷ بهمن ۱۳۹۵

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه‌ای بر ویژگی‌های فریت بیسموت

- ۱-۱ مقدمه..... ۲
- ۲-۱ فریت بیسموت..... ۳
- ۳-۱ ساختار پروسکایت..... ۴
- ۱-۳-۱ ساختار بلوری فریت بیسموت..... ۵
- ۲-۳-۱ فازهای ثانویه و ناخالصی..... ۶
- ۴-۱ خواص مغناطیسی..... ۷
- ۱-۴-۱ منشاء مغناطیسی..... ۷
- ۲-۴-۱ فازهای مغناطیسی..... ۸
- ۱-۲-۴-۱ مواد پارامغناطیس..... ۹
- ۲-۲-۴-۱ مواد فرومغناطیس..... ۱۰
- ۳-۲-۴-۱ مواد فری مغناطیس..... ۱۱
- ۴-۲-۴-۱ مواد دیا مغناطیس..... ۱۲
- ۵-۲-۴-۱ مواد پاد فرومغناطیس..... ۱۲
- ۳-۴-۱ حلقه پسماند مغناطیسی..... ۱۴
- ۵-۱ مواد مغناطیسی نرم..... ۱۵
- ۶-۱ مواد مغناطیسی سخت..... ۱۶
- ۷-۱ بلورهای چند فروئی و مگنتوالکتریک..... ۱۶

۱۸-۱ فروالکتریسیته..... ۱۸

۱۹-۱-۱ پارا الکتریک..... ۱۹

۲۰-۱-۲ فروالکتریک..... ۲۰

فصل دوم: مروری بر مقالات و برخی روش‌های سنتز فریت بیسموت

۲۲-۱-۲ مقدمه..... ۲۲

۲۲-۱-۱-۲ روش سل-ژل..... ۲۲

۲۳-۱-۲ روش مایکروویو..... ۲۳

۲۴-۲-۲ مروری بر مقالات و پژوهش‌های انجام شده در زمینه مطالعه فریت بیسموت..... ۲۴

۲۴-۲-۱-۲ بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های فریت بیسموت و تاثیر دمای بازپخت آن-ها..... ۲۴

۲۴-۲-۲-۲ بررسی اثر آلایش منگنز و گالادیم بر خواص ساختاری و چند فروئی فریت بیسموت..... ۲۹

۲۴-۲-۳ بررسی خواص مولتی فروئی فریت بیسموت..... ۳۲

۲۴-۲-۴ خواص ساختاری و مولتی فروئیک فریت بیسموت..... ۳۵

۲۴-۲-۵ بررسی اثر آلایش عنصر نئودیوم بر خواص ساختاری فریت بیسموت سنتز شده به

روش سل ژل..... ۳۹

۲۴-۲-۶ بررسی خواص چند فروئی لایه‌های فریت بیسموت به روش سل-ژل..... ۴۲

فصل سوم: دستگاه‌ها و ابزارهای اندازه‌گیری

۴۸-۳-۱ مقدمه..... ۴۸

۴۸-۳-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان..... ۴۸

۴۹-۳-۳ پراش اشعه ایکس..... ۴۹

۴۹-۳-۴ مشخصه یابی اپتیکی (طیف نگاری عبوری-جذبی)..... ۵۳

- ۵۳.....۱-۴-۳ طیف نگاری فرابنفش-مرئی-فروسرخ نزدیک
- ۵۴.....۲-۴-۳ محاسبه گاف نواری
- ۵۵.....۳-۴-۳ اثر حبس کوانتومی
- ۵۵.....۴-۴-۳ ترازهای دهنده و پذیرنده
- ۵۶.....۵-۳ دستگاه میکروویو
- ۵۶.....۶-۳ دستگاه پرس
- ۵۷.....۷-۳ کوره الکتریکی
- ۵۸.....۸-۳ دستگاه کندوپاش
- ۵۹.....۹-۳ دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی
- ۶۰.....۱۰-۳ دستگاه LCR متر پیشرفته

فصل چهارم: روش‌های تهیه نمونه‌ها، مشخصه‌یابی نمونه‌ها، نتایج و بحث

- ۶۴.....۱-۴ مقدمه
- ۶۴.....۲-۴ روش‌های سنتز نمونه‌ها
- ۶۴.....۱-۲-۴ مواد اولیه
- ۶۵.....۲-۲-۴ تهیه چسب پلی وینیل الکل
- ۶۵.....۳-۲-۴ تهیه پودرهای فریت بیسموت به روش سل-ژل با حلال اتانول
- ۶۶.....۴-۲-۴ مطالعه خواص ساختاری پودرهای تهیه شده با روش سل-ژل با حلال اتانول
- ۶۶.....۵-۲-۴ تهیه پودرهای فریت بیسموت به روش سل-ژل با حلال اتیلن گلیکول
- ۶۷.....۶-۲-۴ مطالعه خواص ساختاری پودرهای تهیه شده با روش سل-ژل با حلال اتیلن گلیکول

۶۷.....	۷-۲-۴ تهیه نمونه‌ها به روش میکروویو.....
۶۸.....	۳-۴ بررسی اثر دمای بازپخت به روی نمونه‌های تهیه شده فریت بیسموت ب روش میکروویو.....
۶۹.....	۱-۳-۴ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها.....
۷۴.....	۲-۳-۴ مطالعه مورفولوژی سطح نمونه‌ها.....
۷۶.....	۳-۳-۴ مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از طیف عبور و جذب اپتیکی نمونه‌ها.....
۸۱.....	۴-۳-۴ مطالعه خواص مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از مغناطیس سنج نمونه از تعاشی.....
۸۴.....	۵-۳-۴ اندازه‌گیری خواص دی‌الکتریکی.....
۸۷.....	۴-۴ بررسی اثر آلایش بر خواص فریت بیسوت.....
۸۷.....	۱-۴-۴ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌های آلاییده با کلسیم و نیکل.....
۹۰.....	۲-۴-۴ مطالعه مورفولوژی سطح نمونه‌های آلاییده شده.....
۹۳.....	۳-۴-۴ مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌های آلاییده شده.....
۹۵.....	۴-۴-۴ مطالعه خواص مغناطیسی نمونه‌های آلاییده شده.....
۹۸.....	۵-۴-۴ اندازه‌گیری خواص دی‌الکتریک نمونه‌های آلاییده شده.....
۱۰۰.....	نتیجه‌گیری.....
۱۰۳.....	مراجع.....

فهرست شکل‌ها

۴.....	شکل ۱-۱ آرایش اتمی ساختار پروسکایت.....
۵.....	شکل ۲-۱ ساختار بلوری فریت بیسموت.....

- شکل ۱-۳ انواع ساختارهای اعوجاج یافته پروسکایت از فریت بیسموت (الف) چهار گوش (ب) راست گوش (ج) لوزی رخ..... ۶
- شکل ۱-۴ طرح شماتیک از جهت گیری گشتاورهای مغناطیسی در یک ماده پارامغناطیس..... ۹
- شکل ۱-۵ یک طرح شماتیک از جهت گیری گشتاورهای مغناطیسی در یک ماده فرومغناطیس..... ۱۰
- شکل ۱-۶ یک طرح شماتیک از جهت گیری گشتاورهای مغناطیسی در یک ماده فری-مغناطیس..... ۱۱
- شکل ۱-۷ یک طرح شماتیک از جهت گیری گشتاورهای مغناطیسی در یک ماده پاد فرومغناطیس..... ۱۲
- شکل ۱-۸ (الف) پادفرومغناطیس نوع A (ب) پادفرومغناطیس نوع C (ج) پادفرومغناطیس نوع G..... ۱۳
- شکل ۱-۹ طرح واره‌ای از ساختار اسپینی مارپیچی فریت بیسموت در جهت نوعی..... ۱۳
- شکل ۱-۱۰ طرح واره‌ای از حلقه پسماند مغناطیسی..... ۱۵
- شکل ۱-۱۱ طرح واره‌ای از تفاوت حلقه پسماند مغناطیسی برای مواد مغناطیسی نرم و سخت..... ۱۶
- شکل ۱-۱۲ (الف) شباهت حلقه‌های پسماند فروالکتریک با فرومغناطیس (ب) فروالاستیک با فرومغناطیس..... ۱۷
- شکل ۱-۱۳ طرح واره‌ای از (الف) وجود جفت شدگی‌های مختلف از مواد چند فروئیک (ب) هم پوشانی فروالکتریک و فرومغناطیس..... ۱۸
- شکل ۱-۱۴ منحنی خط چین: طرح شماتیک از فاز پارالکتریک، منحنی خط پر: طرح شماتیک از فروالکتریک ایده‌ال..... ۲۰
- شکل ۲-۱ شماتیکی از قدرت جذب امواج میکروو مواد بر حسب اتلاف دی الکتریک..... ۲۴
- شکل ۲-۲ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه بازپخت شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد..... ۲۷
- شکل ۲-۳ تصویر AFM نمونه بازپخت شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد..... ۲۷

- شکل ۲-۴ طیف‌های عبور نمونه‌های فریت بیسموت بازپخت شده در دمای ۲۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتیگراد..... ۲۸
- شکل ۲-۵ تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های آمورف و بلوری..... ۲۹
- شکل ۲-۶ (الف) طیف‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های آلایش یافته و بدون آلایش (ب) بزرگ شده طیف پراش اشعه ایکس در بازه زاویه‌ای ۳۱-۳۲ درجه..... ۳۰
- شکل ۲-۷ تصاویر FESEM نمونه فریت بیسموت خالص و آلایش یافته..... ۳۱
- شکل ۲-۸ منحنی‌های پسماند نمونه‌های خالص و آلایش یافته فریت بیسموت..... ۳۲
- شکل ۲-۹ الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌ها در حضور اتمسفر نیتروژن و هوا..... ۳۳
- شکل ۲-۱۰ (الف) الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های فریت بیسموت بازپخت شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر هوا و شستشو داده شده با اسید رقیق شده (ب) ۰/۰۵ مولار (ج) ۰/۰۵ مولار (د) ۰/۱ مولار..... ۳۴
- شکل ۲-۱۱ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه فریت بیسموت بازپخت شده در اتمسفر نیتروژن و شستشو داده شده با اسید نیتریک رقیق شده ۰/۰۵ مولار..... ۳۴
- شکل ۲-۱۲ تصویر SEM نمونه بازپخت شده در حضور اتمسفر نیتروژن و شستشو داده شده با اسید نیتریک رقیق شده..... ۳۵
- شکل ۲-۱۳ نمودارهای ثابت و اتلاف دی‌الکتریک بر حسب فرکانس برای نمونه..... ۳۵
- شکل ۲-۱۴ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های بازپخت شده در بازه دمایی ۷۰۰-۴۵۰ درجه سانتیگراد..... ۳۶
- شکل ۲-۱۵ تصاویر SEM ثبت شده نمونه‌های بازپخت شده در (الف) ۵۰۰ (ب) ۶۰۰ (ج) ۷۰۰ درجه سانتیگراد..... ۳۷
- شکل ۲-۱۶ منحنی پسماند نمونه‌های فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای ۵۰۰، ۵۵۰، ۶۰۰ و ۶۵۰ درجه سانتیگراد..... ۳۸
- شکل ۲-۱۷ (الف) منحنی وابستگی ثابت دی‌الکتریک بر حسب دما (ب) منحنی اتلاف دی‌الکتریک بر حسب دما..... ۳۹

- شکل ۲-۱۸ الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های بدون آلیش بازپخت شده در بازه دمایی ۷۰۰-۳۰۰ درجه سانتیگراد..... ۴۰
- شکل ۲-۱۹ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های آلائیده و بازپخت شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد با درصدهای آلیش متفاوت بیسموت..... ۴۰
- شکل ۲-۲۰ حلقه‌های پسماند نمونه‌های آلائیده با درصد آلیش متفاوت Nd..... ۴۱
- شکل ۲-۲۱ منحنی‌های (الف) ثابت دی الکتریک (ب) اتلاف دی الکتریک نمونه‌های فریت بیسموت آلائیده بر حسب فرکانس..... ۴۲
- شکل ۲-۲۲ الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های بازپخت شده (الف) ۶۰۰ (ب) ۵۰۰ درجه سانتیگراد..... ۴۳
- شکل ۲-۲۳ تصاویر AFM ثبت شده برای نمونه‌های بازپخت شده در دمای (الف) ۵۰۰ (ب) ۶۰۰ درجه سانتیگراد..... ۴۴
- شکل ۲-۲۴ حلقه‌های پسماند الکتریکی نمونه‌های فریت بیسموت بازپخت شده در دمای (الف) ۵۰۰ (ب) ۶۰۰ درجه سانتیگراد..... ۴۵
- شکل ۲-۲۵ منحنی اتلاف و ثابت دی الکتریک نمونه‌های فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد..... ۴۵
- شکل ۳-۱ (الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان بکار گرفته در دانشگاه تهران (ب) تصویر شماتیک از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه..... ۴۹
- شکل ۳-۲ طرح‌واره ای از نحوه فرود پرتو ایکس و بازتاب آن از صفحات بلوری در یک ماده مبتنی بر مدل پراش براگ..... ۵۱
- شکل ۳-۳ (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو ایکس در دانشگاه دامغان (ب) محل قرارگیری نمونه..... ۵۱
- شکل ۳-۴ (الف) دستگاه اسپکتروفوتومتر مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۵۳
- شکل ۳-۵ دستگاه میکروویو موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۵۶

- شکل ۳-۶ دستگاه پرس موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۵۷
- شکل ۳-۷ کوره محفظه‌ای موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۵۷
- شکل ۳-۸ دستگاه کندوپاش موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۵۸
- شکل ۳-۹ نمونه‌ای از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی مستقر در دانشگاه کاشان..... ۵۹
- شکل ۳-۱۰ دستگاه LCR متر..... ۶۱
- شکل ۴-۱ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه تهیه شده با حلال اتانول به روش سل-ژل..... ۶۶
- شکل ۴-۲ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه تهیه شده با حلال اتیلن گلیکول به روش سل
ژل..... ۶۷
- شکل ۴-۳ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه بدون بازپخت..... ۷۰
- شکل ۴-۴ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه تهیه شده با نیترات بیسموت ۰/۰۰۳ مول و بازپخت در دمای
۶۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد..... ۷۱
- شکل ۴-۵ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه تهیه شده با نیترات بیسموت ۰/۰۰۴ مول و بازپخت در دمای
۶۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد..... ۷۲
- شکل ۴-۶ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه تهیه شده با نیترات بیسموت ۰/۰۰۶ مول و بازپخت در دمای
۶۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد..... ۷۳
- شکل ۴-۷: تصاویر FESEM نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۷۰۰ °C (الف) R₃ (ب) P₃
S₂(ج)..... ۷۵
- شکل ۴-۸ تصاویر FESEM نمونه‌های بازپخت شده (الف) S₁ (ب) S₂..... ۷۵
- شکل ۴-۹ طیف عبور بر حسب طول موج برای نمونه‌های R₁ , R₂ , R₃..... ۷۶
- شکل ۴-۱۰ طیف عبور بر حسب طول موج برای نمونه‌های P₁ , P₂ , P₃..... ۷۷
- شکل ۴-۱۱ طیف عبور بر حسب طول موج برای نمونه‌های S₁ , S₂ , S₃..... ۷۷

- شکل ۴-۱۲: نمودارهای $(ahv)^2$ بر حسب انرژی (hv) بر حسب انرژی برای نمونه‌های
 ۷۸..... R_3, R_2, R_1
- شکل ۴-۱۳: نمودارهای $(ahv)^2$ بر حسب انرژی (hv) بر حسب انرژی برای نمونه‌های
 ۷۹..... P_3, P_2, P_1
- شکل ۴-۱۴: نمودارهای $(ahv)^2$ بر حسب انرژی (hv) بر حسب انرژی برای نمونه‌های
 ۷۹ S_3, S_2, S_1
- شکل ۴-۱۵: تغییرات گاف اپتیکی نمونه‌ها بر حسب دمای بازپخت.....
 ۸۰.....
- شکل ۴-۱۶: حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد با
 سه غلظت متفاوت، ۰/۰۰۳ ، ۰/۰۰۴ و ۰/۰۰۶ مول.....
 ۸۲.....
- شکل ۴-۱۷: منحنی حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌های S_1, S_2
 ۸۳.....
- شکل ۴-۱۸: منحنی‌های ثابت دی‌الکتریک نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۷۰۰ درجه
 سانتیگراد (R_3, P_3, S_3).....
 ۸۵.....
- شکل ۴-۱۹: منحنی‌های اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۷۰۰ درجه
 سانتیگراد (R_3, P_3, S_3).....
 ۸۶.....
- شکل ۴-۲۰: منحنی‌های ثابت دی‌الکتریک نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه
 سانتیگراد.....
 ۸۶.....
- شکل ۴-۲۱: منحنی‌های اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه
 سانتیگراد.....
 ۸۷.....
- شکل ۴-۲۲: الگوی‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های M_3, M_2, M_1
 ۸۸.....
- شکل ۴-۲۳: الگوی‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های آلیش یافته M_3, M_2, M_1 در محدوده زاویه‌ای^o
 ۸۹..... $2\theta = 32$
- شکل ۴-۲۴: تصاویر FESEM نمونه آلیش یافته M_1 با مقیاس‌های مختلف.....
 ۹۱.....

- شکل ۴-۲۵: تصاویر FESEM نمونه آرایش یافته M_2 با مقیاس‌های مختلف..... ۹۲
- شکل ۴-۲۶: تصاویر FESEM نمونه آرایش یافته M_3 با مقیاس‌های مختلف..... ۹۲
- شکل ۴-۲۷: طیف‌های عبور نمونه‌های آرایش یافته M_1 ، M_2 و M_3 ۹۴
- شکل ۴-۲۸: گاف اپتیکی نمونه‌های آرایش یافته M_1 ، M_2 و M_3 ۹۴
- شکل ۴-۲۹: منحنی حلقه پسماند مغناطیسی نمونه M_1 ۹۶
- شکل ۴-۳۰: منحنی حلقه پسماند مغناطیسی نمونه M_2 ۹۷
- شکل ۴-۳۱: منحنی حلقه پسماند مغناطیسی نمونه M_3 ۹۷
- شکل ۴-۳۲: منحنی‌های ثابت دی‌الکتریک نمونه‌های آلائیده M_1 ، M_2 و M_3 بر حسب فرکانس..... ۹۹
- شکل ۴-۳۳: منحنی‌های اتلاف نمونه‌های آلائیده M_1 ، M_2 و M_3 بر حسب فرکانس..... ۹۹

فهرست جداول

- جدول ۴-۱: لیست مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار..... ۶۵
- جدول ۴-۲: مشخصات نمونه‌های فریت بیسموت مطالعه شده..... ۶۹
- جدول ۴-۳: مقادیر درصد خلوص فاز، اندازه بلورک و ثابت‌های شبکه نمونه‌های R_3, R_2, R_1 ۷۱
- جدول ۴-۴: مقادیر درصد خلوص فاز فریت بیسموت، اندازه بلورک و ثابت‌های شبکه نمونه‌های P_3, P_2, P_1 ۷۲
- جدول ۴-۵: مقادیر درصد خلوص فاز فریت بیسموت، اندازه بلورک و ثابت‌های شبکه نمونه‌های S_3, S_2, S_1 ۷۴
- جدول ۴-۶: مقادیر گاف انرژی نمونه‌های تهیه شده در غلظت و دماهای متفاوت..... ۸۰

- جدول ۴-۷: مقادیر مغناطش باقیمانده و میدان وادارندگی نمونه‌های R_3, P_3, S_3 ۸۳
- جدول ۴-۸: مقادیر میدان وادارندگی و مغناطش باقیمانده نمونه‌های S_1, S_2 ۸۴
- جدول ۴-۹: درصد خلوص و نوع ناخالصی در نمونه‌های آلیش یافته M_3, M_2, M_1 ۸۹
- جدول ۴-۱۰: مقادیر اندازه متوسط بلورک نمونه‌های آلیش یافته M_3, M_2, M_1 ۹۰
- جدول ۴-۱۱: مقادیر گاف انرژی نمونه‌های آلیش یافته M_1 ، M_2 و M_3 ۹۵
- جدول ۴-۱۲: مقادیر میدان وادارندگی و مغناطش اشباع و باقیمانده نمونه‌های آلیش شده ۹۸

فصل اول

مقدمه ای بر ویژگی های فیزیکی فریت بیسموت

۱- مقدمه

با توجه به پیشرفت روز افزون علم در حوزه نانو و همچنین نیاز مبرم بشر به لوازم و ابزار مختلف چه در صنعت و چه در زندگی روزمره به اهمیت بیش از پیش علم نانو پی برده می‌شود. رشد چشمگیر عصر حاضر در حوزه ارتباطات، هوا فضا، پردازنده‌ها، حافظه‌های مغناطیسی، صفحه‌های نمایش، مواد عایق و دیگر زمینه‌ها، به کمک فناوری نانو صورت پذیرفته است. همانطور که می‌دانیم در رایانه‌های امروزی اجرای یک دستور در پردازنده‌ها بر اساس ذخیره سازی داده‌ها به وسیله صفر و یک یا همان بیت و بایت‌ها می‌باشد. ذخیره سازی اطلاعات در مواد مغناطیسی به عهده گشتاورهای مغناطیسی رو به بالا و پایین هستند، به این صورت که گشتاور رو به بالا را برای یک جهت و گشتاور رو به پایین را برای جهت دیگر در نظر می‌گیرند. از جمله ویژگی‌های منحصر به فرد مواد فروالکتریک که منجر به مطالعه و تحقیق روی این مواد شده است می‌توان به ذخیره سازی در حوزه‌های کوچکتر، سرعت مناسب و غیر فرار بودن داده‌ها در حافظه‌ها، پردازنده‌ها و همچنین قطبش خودبخودی و قطبش باقیمانده در این مواد با قطع میدان اشاره کرد. این مواد دارای قطبیدگی الکتریکی در دو جهت متفاوت هستند، که باز می‌توان یکی از جهات را برای بیت‌های صفر و جهت دیگر را برای بیت‌های یک انتخاب نمود. در حافظه‌های فروالکتریک ذخیره‌سازی و حالت‌های روشن و خاموش بر اساس دو قطبش مخالف صورت می‌گیرد که به وسیله یک ولتاژ خیلی بزرگتر از میدان وادارندگی به وجود می‌آید. امروزه علاوه بر حافظه‌های فروالکتریکی و فرومغناطیسی که اساس کار ابررایانه‌های مدرن را تشکیل می‌دهند، حافظه‌های جدیدی که اطلاعات را مبتنی بر تغییر مقاومت و یا تغییر فاز ذخیره می‌نمایند نیز پا به عرصه وجود نهاده‌اند. در این فصل ابتدا نگاهی بر تاریخچه فریت بیسموت (BiFeO_3) و همچنین بررسی برخی از خصوصیات ساختاری و اپتیکی این ماده داشته و سپس خواص مغناطیسی و فروئی و کاربردهای آن بررسی شده است [۱].

۱-۲ فریت بیسموت

فریت بیسموت $BiFeO_3$ یک ترکیب شیمیایی شامل اکسیژن، آهن و بیسموت می‌باشد. تاریخچه‌ی مطالعه بر روی عنصر بیسموت به قرن ۱۷ میلادی باز می‌گردد. عنصر شیمیایی بیسموت با علامت Bi نشان داده می‌شود و عدد اتمی آن ۸۳ است، در گروه سیزده جدول تناوبی قرار گرفته است و بنابراین عنصری فلزی سه ظرفیتی، سفید، بلورین و سنگین و شکننده است که تقریباً صورتی رنگ بوده و از نظر شیمیایی شبیه آرسنیک و آنتیموان می‌باشد. این عنصر در مقایسه با دیگر فلزات سنگین مقدار سمیت کمتری دارد و از زمانی که سمی بودن عنصر سرب مشخص شد به عنوان جایگزین سرب کاربرد پیدا کرد.

بیسموت از دوران باستان برای بشر شناخته شده بود اما بسیاری از اوقات با سرب و قلع اشتباه گرفته می‌شد تا اینکه در سال ۱۷۵۳ تمایز آن از سرب اثبات شد. فریت بیسموت با ترکیب سه تایی یکی از مهمترین و پرکاربردترین مواد فروالکترونیک می‌باشد که در سال‌های اخیر بخاطر خواص چند فروئی که از خود در دمای اتاق نشان می‌دهد، بیشتر از دیگر مواد چند فروئی مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. این ترکیب با ساختار پروسکایت به عنوان ماده ای شناخته شده است که خاصیت فروالکترونیکی با دمای کوری $T_C = 1103^{\circ}K$ و خاصیت آنتی فرومغناطیس نوع G با دمای نیل $T_N = 647^{\circ}K$ در دمای اتاق از خود نشان می‌دهد [۲]. تحقیقات اولیه بر روی این ترکیب از سال ۱۹۶۰ توسط اسمولینسکی^۱ شروع شد، اما به ندرت از خاصیت فروالکترونیک آن گزارشی منتشر شده بود که ممکن است از تناسب عنصری نامشخص اکسیژن، وجود ناخالصی و فازهای ثانویه، نقص‌های شبکه و یا کیفیت پایین نمونه‌ها باشد. همچنین در آن زمان نتوانستند بیسموت خالص و تک فاز را سنتز کرده و از این ترکیب برای کاربردهای عملی استفاده کنند. سرانجام آخنباخ^۲ در سال ۱۹۶۷ موفق به سنتز این

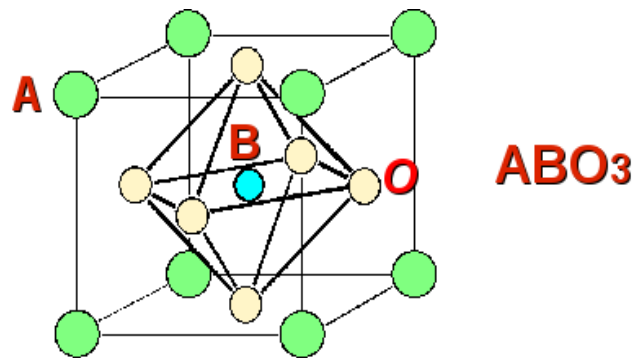
¹Smolenskii

²Achenbach

ترکیب به صورت تک فاز شد [۳, ۴]. در سال ۲۰۰۳ نیز رامش^۱ موفق به تهیه لایه نازک فریت بیسموت گردید که این نمونه از خود قطبش باقیمانده‌ای حدود ۱۵ برابر نمونه‌های کپه‌ای تهیه شده در آن زمان نشان داد [۵, ۶].

۱-۳ ساختار پروسکایت

اخیراً ساختارهای پروسکایتی^۲ توجه زیادی را بدلیل نشان دادن خواصی مانند، (آنتی) فرومغناطیس، (آنتی) فروالکتریک و پیزوالکتریک به خود جلب کرده است. فرمول عمومی ساختار پروسکایت به صورت ABO_3 می‌باشد، همانطور که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است کاتیون‌های سه ظرفیتی A در گوشه‌های مکعب با عدد همسایگی ۱۲ (احاطه شده با ۱۲ آنیون اکسیژن) و کاتیون‌های B در مرکز با عدد همسایگی ۶ (احاطه شده با ۶ آنیون اکسیژن)، قرار گرفته‌اند. کاتیون‌های A عهده‌دار خواص (آنتی) فروالکتریکی و کاتیون‌های B ، عهده‌دار خواص (آنتی) فرومغناطیسی می‌باشند [۷].



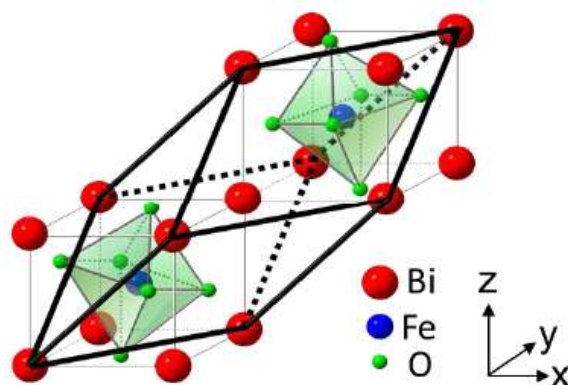
شکل ۱-۱: آرایش اتمی ساختار پروسکایت [۸].

¹ Ramesh

² Perovskite

۱-۳-۱ ساختار بلوری فریت بیسموت

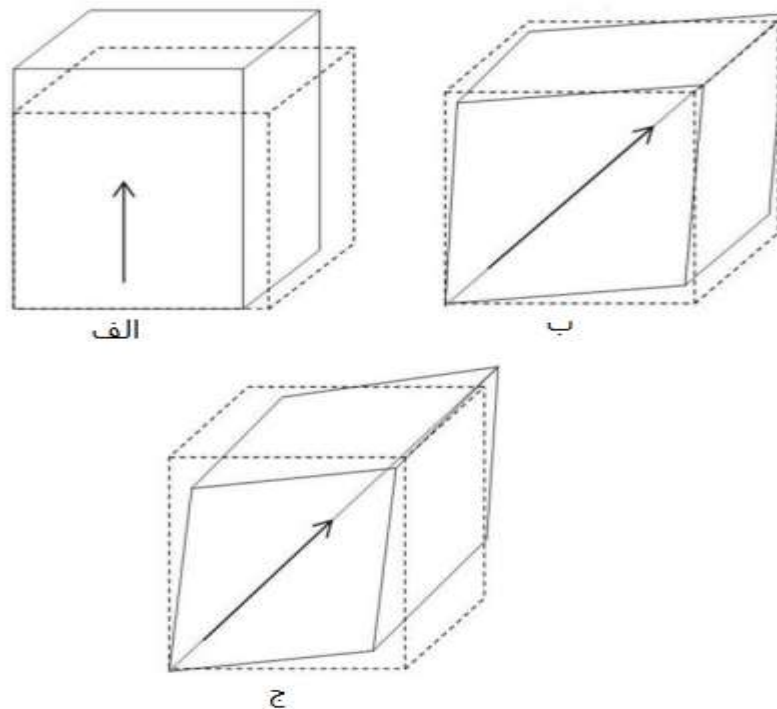
گاف نواری این ماده می‌تواند تحت شرایط مختلف رشد، در بازه‌ی $1/8-2/2 eV$ تغییر کند [۹, ۱۰]. شبکه بلوری فریت بیسموت ($BiFeO_3$) آرایش اتمی پروسکایت (ABO_3) دارد، که اتم‌های بیسموت در گوشه‌های مکعب و اتم‌های آهن در مرکز آن قرار گرفته‌اند. در این ترکیب سه تایی اتم‌های بیسموت عهده‌دار خواص فروالکتریکی و اتم‌های آهن خواص مغناطیسی را به وجود می‌آورند [۱۱, ۱۲]. آرایش اتمی این ترکیب در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.



شکل ۱-۲: ساختار بلوری فریت بیسموت [۸].

با توجه به بررسی‌های انجام شده بر روی فریت بیسموت، انواع مختلف فازهای بلوری اعوجاج یافته گزارش شده برای این ترکیب عبارتند از: چهار گوشه^۱، راست گوشه^۲ و لوزی رخ^۳ که این ساختارهای اعوجاج یافته وابسته نوع سنتز و شرایط مختلف آزمایشگاهی و دما می‌باشند (شکل ۱-۳) [۸, ۱۳].

¹ Tetragonal
² Orthorhombic
³ rhombohedral



شکل ۱-۳: انواع ساختارهای اعوجاج یافته پروسکایت از فریت بیسموت (الف) چهارگوش (ب) راست گوش (ج) لوزی رخ [۸].

۱-۳-۲ فازهای ثانویه و ناخالصی

در سنتز نانو ذرات فریت بیسموت که نماینده خوبی از مواد چندفروئی است و دارای ساختار پروسکایت می باشد بروز عوامل ناخواسته ای از جمله وجود نقص های ناشی از تهی جاهای اکسیژن و همچنین وجود فازهای ناخالصی و ثانویه باعث شده است که به سختی بتوان به نانو ذرات تک فاز فریت بیسموت دست یافت [۱۴]. از جمله این فازهای ناخالصی می توان به، Bi_2O_3 ، $Bi_{36}FeO_{57}$ و $Bi_{25}Fe_2O_{49}$ اشاره کرد [۱۵]. وجود این فازهای ثانویه، باتوجه به مقالات گزارش شده می تواند علاوه بر خواص ساختاری، بر خواص فروالکتریکی و مغناطیسی نیز اثر گذار باشد و سنتز نانو پودرهای فریت بیسموت بطور خالص و تک فاز در قدم اول از مهم ترین پارامترها برای استفاده از این ماده در صنعت می باشد [۱۶]. در ادامه با توجه به خاصیت همزمان فروالکتریکی و مغناطیسی این ترکیب، ابتدا به معرفی این خواص می پردازیم.

۱-۴ خواص مغناطیسی

یکی از مهمترین ویژگی‌های مواد، خاصیت مغناطیسی آنهاست که از زمان‌های نسبتاً دور مورد توجه بوده و هم اکنون نیز در طیف وسیعی از کاربردهای صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است. بنابراین برای بررسی خواص مغناطیسی مواد دستگاه‌هایی برای اندازه‌گیری خواص مغناطیسی آنها نیاز است که یکی از مهمترین آنها مغناطیس‌سنج‌ها می‌باشند. با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج می‌توان خواص مغناطیسی مواد دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس، آنتی‌فرومغناطیس، فری‌مغناطیس را بررسی کرد. یک دستگاه آزمایشگاهی در سال ۱۹۵۶ توسط سایمون فونر^۱، استاد دانشگاه MIT اختراع شد و کمپانی ای جی جی پار^۲ (EGG PAR) در دهه شصت آن را تجاری‌سازی کرد. دستگاه‌های مغناطیس‌سنج برای مشخص کردن خواص مغناطیسی مواد مانند گشتاور مغناطیسی و میدان وادارندگی و همچنین مغناطش بصورت تابعی از میدان مغناطیسی و دما بکار می‌روند. از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) می‌توان برای بررسی خواص مغناطیسی لایه‌های نازک، پودرها و مایعات و نمونه‌های حجمی استفاده کرد. در ادامه برای درک بیشتر این موارد، ابتدا منشا خاصیت مغناطیسی، فازهای مغناطیسی و حلقه پسماند به اختصار توضیح داده می‌شوند:

۱-۴-۱ منشأ مغناطیسی

در مواد جامد، الکترون‌های آزاد منشأ خاصیت مغناطیسی هستند. همانطور که می‌دانیم حرکت یک الکترون باعث ایجاد یک میدان مغناطیسی می‌شود، به عنوان مثال حرکت بارهای آزاد در یک سیم حامل جریان باعث به وجود آمدن میدان مغناطیسی اطراف سیم می‌شود. اگرچه بعضی از هسته‌های اتمی دارای گشتاور دو قطبی مغناطیسی دائمی هستند ولی اثرشان آنقدر ضعیف است که نمی‌تواند

¹ Simon Foner

² EGG Princeton Applied Research

تاثیر قابل ملاحظه‌ای داشته باشند، مگر در شرایط خاص، مانند زمانی که نمونه تحت تاثیر یک میدان الکترومغناطیسی با فرکانسی قرار گیرد که حرکت تقدیمی هسته‌ها را تشدید نماید.

در بدو ظهور نظریات مغناطیس آزمایش‌های زیادی نشان داد که اندازه حرکت زاویه ای کل یک الکترون و گشتاور مغناطیسی وابسته به آن بزرگتر از مقداری است که به حرکت انتقالی آن نسبت داده می‌شود، بنابراین یک سهم اضافی که از خصوصیت ذاتی با یک درجه آزادی داخلی ناشی می‌شد، به الکترون نسبت داده شد و چون این خصوصیت دارای اثر مشابه چرخش الکترون حول محورش بود اسپین نامیده شد. جهت‌گیری مغناطیسی نسبی الکترون‌های واقع در یک یون که در یک شبکه بلوری قرار گرفته به برهمکنش بین الکترون‌ها بستگی دارد که در حالت کلی برهمکنش‌های میان الکترون‌ها را به سه دسته تقسیم می‌کنند:

(الف) برهمکنش‌های کولنی

(ب) برهمکنش اسپین مدار

(ج) برهمکنش میدان بلوری

۱-۴-۲ فازهای مغناطیسی

مواد مغناطیسی را با توجه به رفتاری که از خود در مقابل میدان مغناطیسی اعمالی خارجی نشان می‌دهند می‌توان تقسیم بندی کرد. رفتار هر کدام از این فازها بستگی به پاسخ مغناطش و گشتاورهای مغناطیسی آنها دارد. نظریه‌های متفاوتی برای بررسی خواص مغناطیسی مواد مطرح می‌باشد که از بارزترین آنها می‌توان به نظریه کوری-ویس^۱ اشاره کرد [۱۷]. این مواد در چند دسته کلی تقسیم می‌شوند که در ذیل به اختصار به هر کدام از آنها اشاره می‌کنیم.

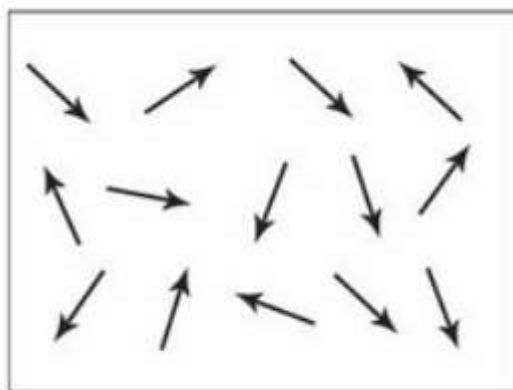
¹ Curie-weiss

۱-۴-۲-۱ مواد پارامغناطیس

منشاء خاصیت پارامغناطیس وجود الکترون‌های جفت نشده در یک اوربیتال است. این مواد از اتم-هایی تشکیل شده‌اند که گشتاور مغناطیسی دائمی اتمی دارند و هیچ برهمکنش متقابلی بر روی یکدیگر نداشته و دارای جهت‌گیری کاتوره‌ای هستند (شکل ۴-۱)، ولی می‌توانند تحت تأثیر یک میدان خارجی، دارای مغناطش کوچک و مثبتی شوند. مغناطش که بصورت گشتاور مغناطیسی بر واحد حجم تعریف می‌شود با رابطه ۱-۱ تعریف می‌شود:

$$M = \chi H \quad \text{رابطه (۱-۱)}$$

میدان مغناطیسی اعمالی است. اگر ماده‌ای H پذیرفتاری مغناطیسی و χ که در این رابطه (و کوچک از خود نشان دهند در دسته مواد $\chi > 0$ پذیرفتاری مغناطیسی مثبت،) یعنی پارامغناطیس قرار می‌گیرند [۱۸].



شکل ۴-۱: طرح شماتیک از جهت‌گیری گشتاورهای مغناطیسی در یک ماده پارامغناطیس [۱۹].

مطابق نظریه کوری ویس می‌توان پذیرفتاری مغناطیسی یک ماده با رابطه ۲-۱ داده می‌شود:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{(۲-۱)}$$

که در این رابطه C ثابت کوری و T دما می‌باشد.

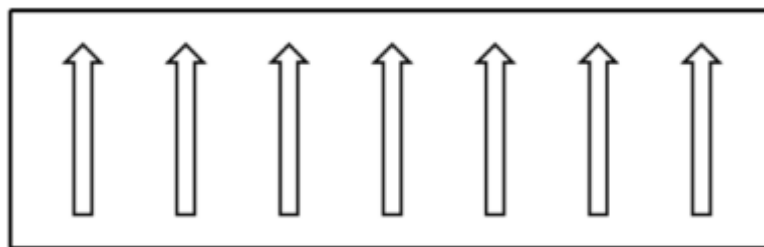
۱-۴-۲-۲ مواد فرو مغناطیس^۱

مواد فرو مغناطیس با توجه به فرضیه ویس موادی هستند که در غیاب میدان مغناطیسی خارجی دارای مغناطش خودبخودی بوده و برخلاف مواد پارامغناطیس، گشتاورهای مغناطیسی آن با هم برهمکنش می‌کنند، همچنین دارای حوزه‌های مغناطیسی هستند که در غیاب میدان خارجی هر حوزه دارای جهت‌گیری متفاوت است و با اعمال میدان خارجی مغناطش هم‌جهت شده و ماده به اشباع مغناطیسی خواهد رسید. آهن، نیکل و کبالت از جمله مواد فرومغناطیسی می‌باشند. عقیده بر این است که برهم‌کنش تبادلی در این مواد منجر به موازی شدن جهت اسپین‌ها می‌شود. این برهم‌کنش با رابطه ۳-۱ توسط هامیلتونی هایزنبرگ^۲ بیان می‌شود:

(۳-۱)

$$H = -2J_{ij}S_i \cdot S_j$$

در این رابطه J_{ij} انتگرال تبادلی بین S_i و S_j (به ترتیب اسپین‌های یون‌های واقع در محل i ام و j ام) می‌باشند. حال اگر در رابطه ۳-۱ انتگرال تبادلی بزرگتر از صفر باشد ($J > 0$) این برهم‌کنش فرومغناطیس خواهد بود در غیر این صورت در فاز پادفرو مغناطیس قرار خواهد گرفت که در ادامه به آن خواهیم پرداخت [۲۰].



شکل ۱-۵: یک طرح شماتیک از جهت‌گیری گشتاورهای مغناطیسی در یک فرومغناطیس [۱۹].

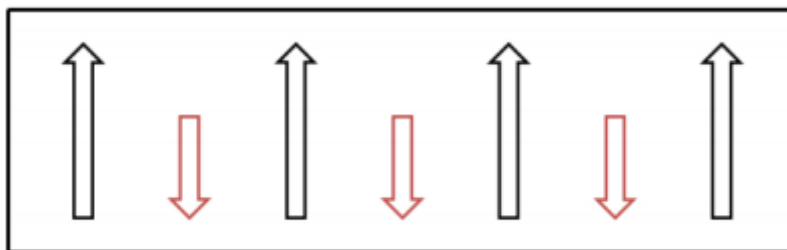
¹ ferromagnetic

² Heisenberg Hamiltonian

بر اساس نظریه ویس خاصیت فرومغناطیس ناشی از یک میدان ملکولی قوی است که سبب هم راستا شدن گشتاورهای اتمی می‌شود، این گفته به نوعی معادل همان نیروهای تبادلی است بطوریکه انرژی تبادلی در یک سیستم باعث موازی شدن جهت اسپینی و در نتیجه خاصیت فرومغناطیسی است.

۱-۴-۲-۳ مواد فری مغناطیس^۱

آرایش گشتاورهای مغناطیسی در این مواد به گونه‌ای است که می‌توان گشتاورها را به صورت دو زیر شبکه با گشتاورهای پادموازی در نظر گرفت، به طوری که در یک جهت مغناطش کل بزرگتر از جهت دیگر و در نتیجه مغناطش خالص ماده صفر نیست، مغناطش اشباع این مواد کمتر از مواد فرومغناطیس می‌باشد.



شکل ۱-۶: یک طرح شماتیک از جهت‌گیری گشتاورهای مغناطیسی در یک ماده فری مغناطیس [۱۹].

در این مواد نیز مشابه مواد فرومغناطیس، نیروهای تبادلی نقش اساسی را دارند و مغناطش خودبخود آن‌ها در دمای کوری T_C ناپدید شده و سپس پارامغناطیس می‌شوند. از مهم‌ترین فری مغناطیس‌ها می‌توان به اکسیدهای دوتایی آهن و فلزات دیگر که فریت نامیده می‌شوند اشاره کرد. البته همه فریت‌های اکسیدی فری مغناطیس نیستند. فریت‌های مغناطیسی عمدتاً به دو گروه با ساختار بلوری متفاوت تقسیم می‌شوند:

(الف) ساختار مکعبی: این مواد دارای فرمول عمومی $MO \cdot Fe_2O_3$ هستند که M یک یون فلزی دو ظرفیتی مانند منیزیم، آهن و یا نیکل است.

^۱ Ferrimagnetic

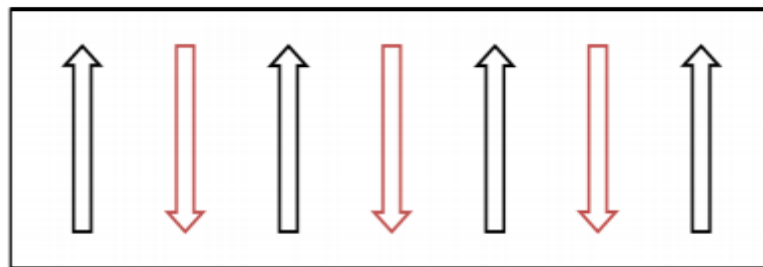
(ب) ساختار شش گوشه: از جمله این مواد می توان به فریت های باریم و استرانسیم اشاره کرد که از لحاظ مغناطیسی سخت هستند.

۴-۲-۴-۱ مواد دیامغناطیس

در یک ماده دیامغناطیس اتمها دارای هیچ گشتاور مغناطیسی نبوده و با قرار گرفتن در میدان مغناطیسی خارجی دارای گشتاور مغناطیسی القایی در خلاف جهت میدان خارجی می شوند و آن را تضعیف می کنند. این خاصیت در تمام مواد وجود دارد اما بدلیل ضعیف بودن آن در مقابل دیگر مغناطش ها عملاً از آن صرف نظر می شود. طبق رابطه ۱-۱ اگر پذیرفتاری مغناطیسی یک ماده منفی باشد یعنی ($\chi < 0$) باشد در این صورت این ماده دیامغناطیس خواهد بود.

۵-۲-۴-۱ مواد پادفرو مغناطیس

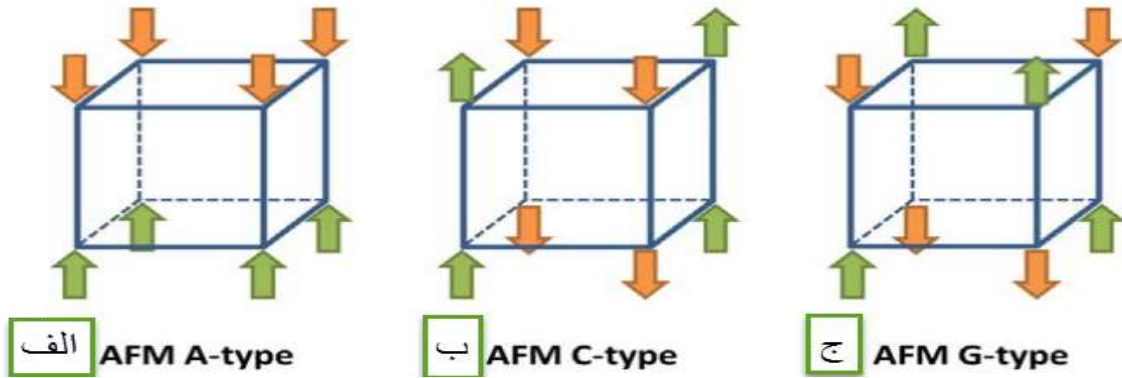
این مواد را نیز می توان بصورت دو زیر شبکه با گشتاورهای اتمی پادموازی در نظر گرفت بطوری که میدان ملکولی هر زیر شبکه متناسب با مغناطش زیر شبکه دیگر می باشد. در مواد پادفرومغناطیس، جهت گیری مغناطش در غیاب میدان خارجی به گونه ای است که مغناطش کل صفر می گردد.



شکل ۱-۷: یک طرح شماتیک از جهت گیری گشتاورهای مغناطیسی در یک ماده آنتی فرومغناطیس [۱۹].

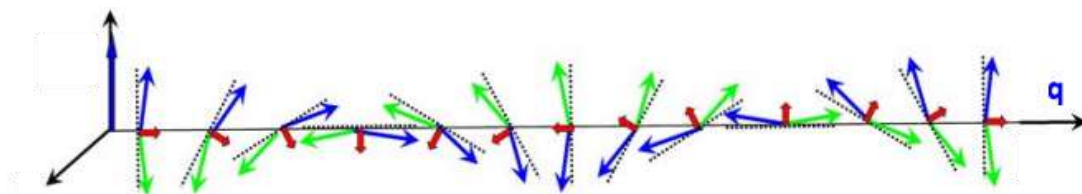
حالت پادفرو زمانی اتفاق می افتد که انتگرال تبدالی $\chi < 0$ باشد. در شکل ۱-۸ سه دسته مهم (A, C, G), از مواد پادفرومغناطیس نشان داده شده است. در پادفرومغناطیس نوع A اسپین ها در صفحه (

(۰۰۱) حالت فرومغناطیسی دارند و با اسپین‌های صفحه مجاور در فاز پادفرومغناطیس قرار می‌گیرند، در پادفرومغناطیس نوع C صفحه (۱۱۰) و در نوع G صفحه (۱۱۱) صفحه‌های فرومغناطیس می‌باشند.



شکل ۸-۱: (الف) آنتی فرومغناطیس نوع A (ب) آنتی فرومغناطیس نوع C (ج) آنتی فرومغناطیس نوع G [۲۱].

در یک آنتی فرومغناطیس با کاهش دما پذیرفتاری مغناطیسی افزایش می‌یابد اما در یک دمای بحرانی بنام دمای نیل T_N به یک مقدار بیشینه می‌رسد. ماده در بالای دمای نیل در فاز پارامغناطیس و زیر آن در فاز آنتی فرومغناطیس است. با توجه به مطالب بیان شده در بالا در می‌یابیم که فریت بیسموت دارای ساختار اسپینی مارپیچی مانند می‌باشد و به همین دلیل است که گشتاورهای مغناطیسی همدیگر را خنثی کرده و دارای فاز آنتی فرومغناطیس می‌باشد. شکل ۱۰-۱ طرح‌واره‌ای از ساختار اسپینی مارپیچی را نشان داده است.



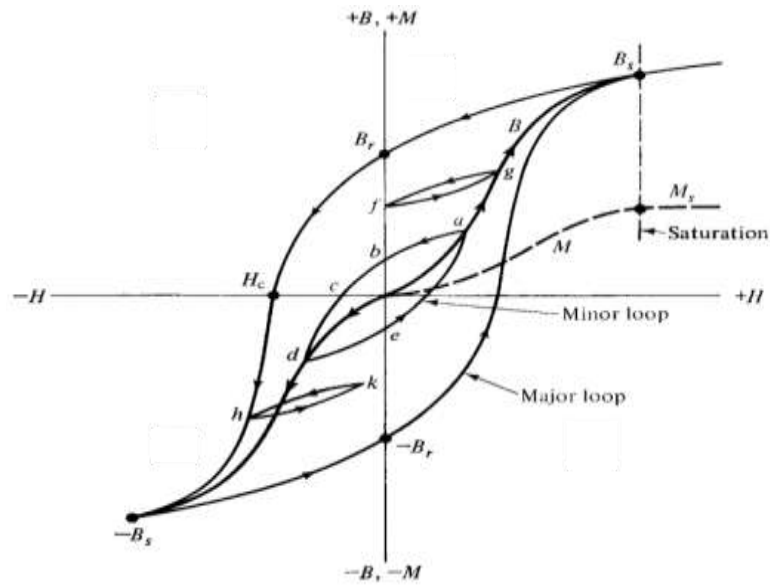
شکل ۹-۱: طرح‌واره‌ای از ساختار اسپینی مارپیچی فریت بیسموت در جهت نوعی q [۲۲].

۱-۴-۳ حلقه پسماند مغناطیسی

وقتی به یک ماده مغناطیسی، میدان مغناطیسی اعمال شود، مغناطش آن سریع افزایش می‌یابد، با افزایش مقدار میدان اعمالی، شیب افزایش مغناطش کاهش می‌یابد؛ این کاهش شیب ادامه یافته تا اینکه مغناطش به مقدار اشباع خود M_s برسد. تغییرات مغناطش مواد مغناطیسی در هنگام کاهش میدان، از رفتار قبلی خود تبعیت نمی‌کند؛ بلکه بخاطر ناهمسانگردی مغناطیسی در محیط مقداری انرژی را در خود ذخیره می‌کنند. بنابراین وقتی میدان اعمالی صفر شود، مغناطش در ماده صفر نشده و دارای مقدار خاصی است که به آن مغناطش پسماند^۱ یا باقیمانده M_r گفته می‌شود. با کاهش بیشتر شدت میدان به سمت مقادیر منفی، خاصیت مغناطیسی القا شده به تدریج کاهش می‌یابد و با رسیدن شدت میدان به یک مقدار منفی، خواص مغناطیسی ماده کاملاً از بین می‌رود. این میدان مغناطیس زدا را با H_C نشان می‌دهند و به نیروی ضد پسماند^۲ و یا وادارندگی مغناطیسی معروف است. با کاهش بیشتر شدت میدان، القای مغناطیسی منفی می‌شود و در نهایت به مقادیر اشباع منفی خود، می‌تواند برسد. افزایش مجدد شدت میدان به سمت مقادیر مثبت، حلقه پسماند را مطابق شکل ۱-۱۰ کامل می‌کند. اگر نمونه تحت یک میدان اعمالی متناوب قرار بگیرد در این صورت حلقه‌های پسماند فرعی نیز تشکیل می‌شود.

¹ Remanence

² Coercive Force

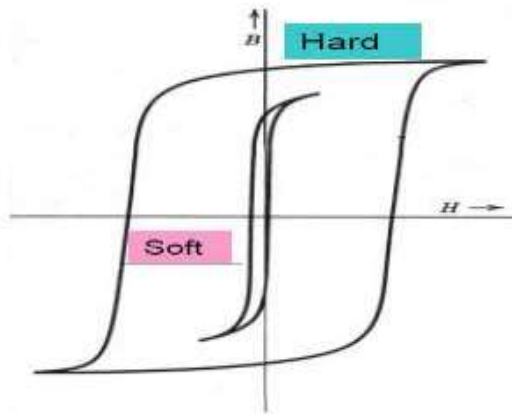


شکل ۱-۱۰: طرح واره‌ای از حلقه پسماند مغناطیسی [۲۳].

همانطور که در شکل ۱-۱۱ نشان داده شده است، مواد مغناطیسی با توجه به رفتار آن‌ها در میدان مغناطیسی به دو گروه مواد مغناطیسی نرم و سخت تقسیم‌بندی می‌شوند:

۱-۵ مواد مغناطیسی نرم

دسته‌ای از مواد مغناطیس، مواد مغناطیسی نرم هستند که تحت اعمال یک میدان مغناطیسی کم نیز براحتی مغناطیده می‌شوند و با قطع میدان سریعاً گشتاور مغناطیسی خود را از دست می‌دهند، به عبارتی این مواد دارای نیروی وادارندگی پایینی می‌باشند. این مواد همچنین دارای اشباع مغناطیسی M_s بزرگ و مغناطش پسماند M_r کوچک می‌باشند. مواد مغناطیسی نرم در جاهایی که به تغییر سریع گشتاور مغناطیسی با اعمال میدان مغناطیسی کوچک نیاز است مانند موتورها، حسگرها، القاگرها و فیلترهای صوتی مورد استفاده قرار می‌گیرند.



شکل ۱-۱۱: طرح واره‌ای از تفاوت حلقه پسماند مغناطیسی برای مواد مغناطیسی نرم و سخت [۲۴].

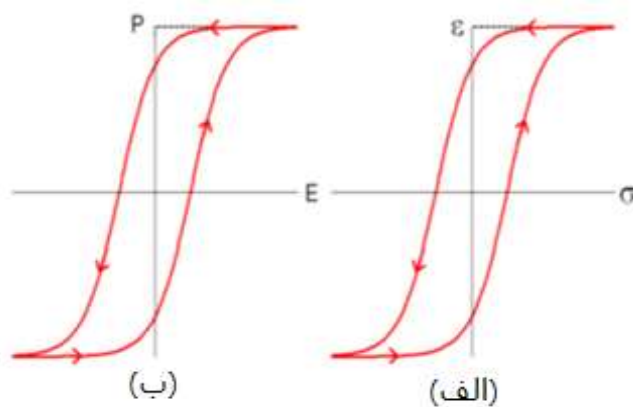
۱-۶ مواد مغناطیسی سخت

مواد مغناطیسی سخت موادی هستند که براحتی مواد مغناطیسی نرم، مغناطیده نمی‌شوند و به میدان مغناطیسی اعمالی بزرگتری، جهت مغناطیده کردن آنها نیاز است. این مواد، گشتاور مغناطیسی را تا مدت‌ها پس از قطع میدان مغناطیسی در خود حفظ می‌کنند. همچنین دارای اشباع مغناطیسی M_s ، مغناطش پسماند M_r و نیروی وادارندگی H_c بزرگی هستند.

ساخت یا پخت این مواد در میدان مغناطیسی، ناهمسانگردی مغناطیسی را در این مواد افزایش می‌دهد؛ که حرکت دیواره حوزه‌ها را سخت‌تر می‌کند و نیروی وادارندگی را افزایش می‌دهد. این امر می‌تواند تولید ماده سخت مغناطیسی بهتری را تضمین کند. کاربرد این مواد در آهنرباهای دائمی و حافظه‌های مغناطیسی است [۲۵].

۱-۷ بلورهای چند فروئی و مگنتوالکتریک

مواد چند فروئی به موادی اطلاق می‌شود که حداقل دو رفتار فروئی فرومغناطیس^۱، فروالکتریک^۲، فروالاستیک^۳ را با هم نشان دهند. زمانی که در یک ماده جفت شدگی بین حداقل دو مورد از رفتارهای اشاره شده در بالا وجود داشته باشد می‌توانیم این ماده را در دسته مواد چند فروئی قرار دهیم. با توجه به شکل ۱-۱۲ خاصیت فروالکتریک و فروالاستیکی هر دو شباهت به خاصیت فرومغناطیسی دارند که در مورد فروالکتریک قطبش توسط میدان الکتریکی خارجی و در مورد فروالاستیک کرنش توسط، تنش مکانیکی حاصل می‌شوند [۲۶، ۲۷].



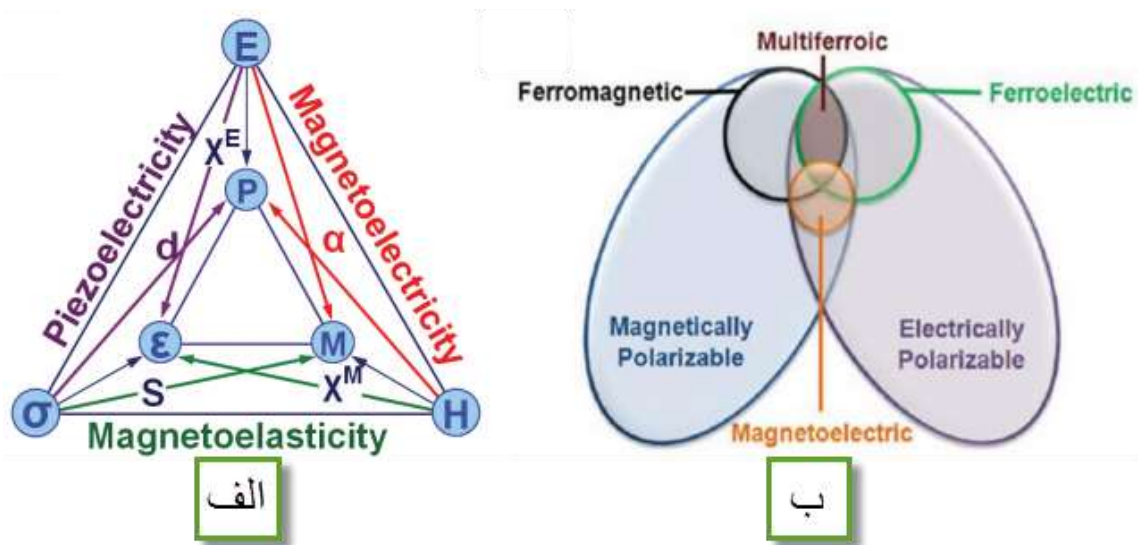
شکل ۱-۱۲: (الف) شباهت حلقه‌های پسماند فروالکتریک (ب) فروالاستیک با فرومغناطیس [۴].

در میان جفت شدگی‌های مختلف در مواد چند فروئی نقش جفت شدگی مگنتو الکتریک، که اشاره دارد به وابستگی و تولید یک قطبش الکتریکی با اعمال یک میدان مغناطیسی و یا تولید مغناطش به وسیله یک میدان الکتریکی خارجی، از دیگر جفت شدگی‌ها، پررنگتر می‌باشد، هرچند که لزوماً همه مگنتوالکتریک‌ها چندفروئی نیستند و بالعکس [۲۸]. در شکل ۱-۱۳ ارتباط بین جفت شدگی‌های مختلف به وسیله پارامترهای اثر گذار بر روی آنها و همچنین هم‌پوشی بین این دو مرتبه جفت شدگی (فروالکتریک و فرومغناطیس) نشان داده شده است.

¹ Ferromagnetism

² Ferroelectricity

³ Ferroelasticity



شکل ۱-۱۳: طرح واره‌ای از (الف) وجود جفت‌شدگی‌های مختلف از مواد چند فروئیک و (ب) هم پوشانی فروالکتریک و فرومغناطیس [۲۳].

متأسفانه تعداد خیلی کمی از مواد چند فروئی دارای خاصیت مگنتوالکتریک هستند، اما این خاصیت می‌تواند به واسطه آلاینش ماده اصلی با عناصر واسطه بهبود بخشیده شود.

۱-۸ فروالکتریسیته

پسوند، فرو برای نامگذاری مواد فروئیک استفاده می‌شود، که منشاء آن "آهن" یا مرتبط با آهن می‌باشد که برگرفته از فرس^۱ یا فرومغناطیس می‌باشد و مشابه با مغناطش خودبخودی می‌باشد هرچند که در مواد فروالکتریک خاصیت فروالکتریسیته ربطی به عنصر آهن ندارد.

در مواد دی‌الکتریک اعمال یک میدان خارجی می‌تواند باعث بوجود آمدن یک میدان داخلی شود که می‌تواند از قطبیده شدن بارهای آزاد، دو قطبی‌های الکتریکی و یا قطبیدگی اتمی ناشی شود. تحت شرایط مشخصی دو قطبی‌های الکتریکی می‌توانند در یک جهت یکسان قرار بگیرند و منجر به قطبش

¹ ferros

خودبخودی شوند [۲۹]. این پدیده فروالکتریسیته نامیده می‌شود، مشابه با پدیده فرومغناطیس که اولین بار توسط والاسک^۱ در سال ۱۹۲۰ مشاهده شد [۳۰].

۱-۸-۱) پارا الکتریک

درفاز پارا الکتریک قطبش متناسب با میدان الکتریکی اعمال شده است، پاسخ خطی بوده و به صورت رابطه ۴-۱ داده می‌شود:

$$P = \varepsilon_0 \chi E \quad (۴-۱)$$

که در این رابطه ε_0 ضریب نفوذپذیری خلاء، χ پذیرفتاری الکتریکی و E میدان الکتریکی اعمال شده است.

پاسخ یک ماده دی‌الکتریک به میدان الکتریکی اعمالی با بردار جابجایی الکتریکی D ، با رابطه ۵-۱ نشان داده می‌شود:

$$D = \varepsilon_0 E + \varepsilon_0 \chi E \quad (۵-۱)$$

که در این رابطه $\varepsilon_0 E$ سهم بارهای آزاد و $\varepsilon_0 \chi E$ سهم بارهای مقید می‌باشد.

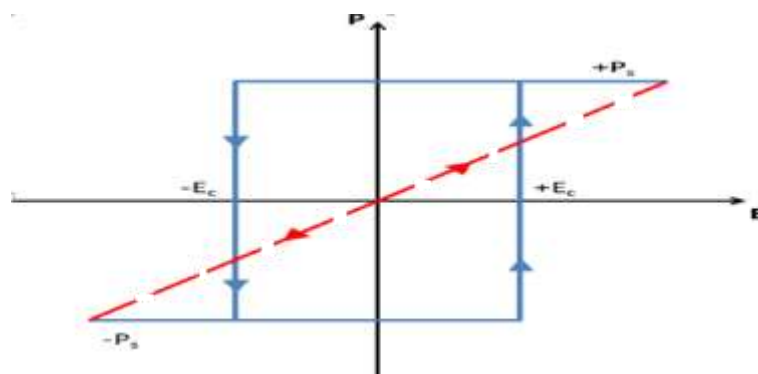
ثابت دی‌الکتریک ε_r که به صورت نسبت گذردهی ماده به گذردهی خلاء تعریف می‌شود با رابطه ۶-۱ زیر داده می‌شود:

$$\varepsilon_r = 1 + \chi \quad (۶-۱)$$

¹ valasek

۱-۸-۲ فروالکتريک

مواد فروالکتريک با دمای گذار کوری T_c از فاز پارا الکتريک به فاز فروالکتريک مشخص می‌شوند. در فاز فروالکتريک مرکز بارهای مثبت بلور از بارهای منفی متفاوت می‌باشد بنابراین یک دوقطبی الکتريکی خودبخودی یا قطبش حتی در غياب میدان الکتريکی اعمالی وجود خواهد داشت. این دوقطبی می‌تواند با اعمال یک میدان الکتريکی در یک جهت بلورشناسی جهتگیری کند. در شکل ۱-۱۴ قطبش بر حسب میدان الکتريکی اعمالی برای یک ماده فروالکتريک در فاز پارا الکتريک و فروالکتريک ایده‌آل زیر دمای کوری نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۴: منحنی خطچین: طرح شماتیک از فاز پاراالکتريک، منحنی خطپر: طرح شماتیک از فروالکتريک ایده‌آل.

در شکل ۱-۱۴ فازهای پارا الکتريک (خط گذرنده از مبدا مختصات در ربع اول و سوم) و فروالکتريک بترتیب با خطچین و خطپر نشان داده شده‌اند که در فاز پارا الکتريک پاسخ نسبت به میدان اعمالی خطی می‌باشد اما در فاز فروالکتريک همانگونه که در شکل نشان داده شده است، منحنی پسماند داریم که در آن، مقادیر $\pm E_c$ نشان دهنده میدان وادارندگی و مقادیر $\pm P_s$ نشان دهنده قطبش اشباع می‌باشند. پاسخ مواد در یک حلقه پسماند با قطبش اشباع $\pm P_s$ ، بیان می‌شود، همچنین میزان قطبیدگی به اندازه میدان الکتريکی خارجی اعمالی بستگی دارد که بزرگتر از میدان وادارندگی است [۳۱].

فصل دوم

مروری بر مقالات و برخی روش‌های ستر فریت

بسموت

۲-۱-۱ مقدمه

با توجه به کاربردهای وسیع فریت بیسموت، مشخصاً روش‌های گوناگونی برای سنتز این ماده وجود دارد. کاربرد بسیار فریت بیسموت در صنعت باعث شده است که این ماده بصورت لایه‌های نازک و همچنین پودری سنتز شده و خواص آن مورد بررسی قرار بگیرد. لایه‌های نازک به روش‌های گوناگون فیزیکی و شیمیایی قابل لایه‌نشانی هستند. از جمله روش‌های تهیه فریت بیسموت می‌توان به سل-ژل^۱، گرمایی^۲، خود احتراقی^۳، مایکروویو^۴، واکنش حالت جامد^۵ اشاره کرد [۳۲]. در این پایان نامه ابتدا سعی شد با روش سل-ژل نمونه‌ها تهیه شوند اما به دلیل کیفیت نامناسب، در ادامه کار از روش مایکروویو استفاده شد. در این فصل نیز به مرور برخی از مقالات که در این زمینه توسط محققین مختلف به چاپ رسیده‌اند، خواهیم پرداخت.

۲-۱-۲ روش سل-ژل

فرایند سل-ژل که با نام رسوب‌دهی محلول شیمیایی هم از آن یاد می‌شود، یک روش شیمیایی است که برای تولید نانو ذرات و معمولاً در دمای اتاق استفاده می‌شود. مواد مورد استفاده در این روش معمولاً شامل نمک فلزات مورد نیاز (از قبیل کلریدها، نیترات‌ها و استات‌ها) هستند که تحت واکنش‌های مختلف هیدرولیز^۶ و پلیمریزاسیون قرار می‌گیرند. در این روش ابتدا محلول سل تهیه شده و سپس به وسیله گرمادهی در دماهای پایین و با گذشت زمان تبدیل به ژل خواهد شد. ژل تهیه شده پس از خشک‌سازی اولیه در دماهای مناسب به پودر تبدیل می‌شود، همچنین می‌توان زمانیکه سل تهیه شده به چسبندگی لازم رسید با استفاده از روش لایه نشانی غوطه‌وری یا چرخشی سل را بر روی

¹ Sol-Gel

² Hydrothermal

³ Auto-Combustion

⁴ Microwave

⁵ Solid state reaction method

⁶ Hydrolysis

زیرلایه مناسب انباشت نمود. این روش یکی از روش‌های متداولی است که توسط گروه‌های تحقیقاتی مختلف از آن برای تهیه لایه نازک فریت بیسموت استفاده شده است.

۲-۱-۲ روش مایکروویو

امواج ریز در طیف امواج الکترومغناطیسی در ناحیه طول موجی بین $1\text{ mm} - 1\text{ m}$ و یا فرکانسی بین $300\text{ GHz} - 0.3\text{ MHz}$ قرار گرفته است. تابش میکروموج امروزه در عرصه‌هایی مانند پزشکی (کشف و توسعه مواد دارویی)، مصرف خانگی و صنعتی پرکاربرد است.

این امواج مستقیماً به ماده تابیده شده و با به نوسان درآوردن دوقطبی‌های الکتریکی و ملکول‌ها باعث ازدیاد ناگهانی دما می‌شود. از آنجایی که این فرایند وابسته به رسانندگی گرمایی ظرف نیست، گرمای زیادی حاصل می‌شود که به چرخش دوقطبی یا رسانش یونش پاسخ خواهد داد. امواج ریز انرژی را در کمتر از یک نانوثانیه انتقال می‌دهند و بنابراین یک حالت غیرتعادلی به وجود می‌آید که نتیجه آن ازدیاد ناگهانی دماست. فرایند انتقال انرژی گرمایی ناشی از امواج ریز درون یک ظرف شیشه‌ای و بصورت متناوب انجام می‌پذیرد. در این فرایند مواد اولیه شامل ترکیبات آلی و اکسیدکننده‌ها یا منبع کاتیون‌ها با سرعت زیادی گرم می‌شوند و در نتیجه دمای مواد واکنش دهنده بسیار بالا می‌رود و باعث احتراق آن می‌شود. از مزایای این روش می‌توان به، افزایش دمای سریع، گرم شدن یکنواخت و گرادیان دمایی پایین، کم بودن زمان فرایند و صرفه بودن روش آزمایش اشاره کرد [۳۳].

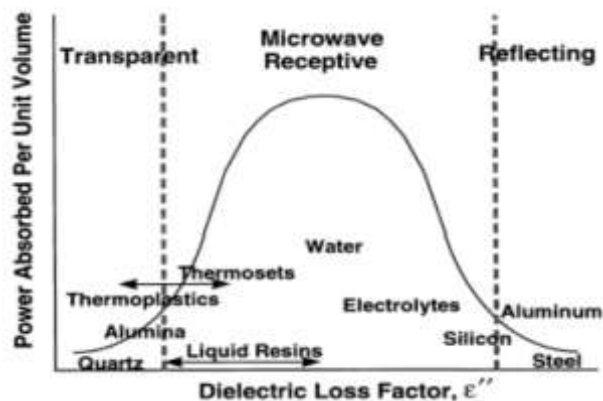
به طور کلی مواد در برهمکنش با امواج مایکروویو به سه دسته طبقه بندی می‌شوند:

(الف) دسته اول موادی هستند که دارای اتلاف دی‌الکتریک پایینی هستند و امواج مایکروویو را بدون هیچ اتلافی از خود عبور می‌دهند.

(ب) گروه دوم موادی‌اند که امواج بدون هیچگونه نفوذی در آنها تماماً بازتاب می‌شود.

(ج) این دسته از مواد دارای اتلاف دی‌الکتریک بالای هستند و امواج مایکروویو را جذب می‌کنند [۳۴].

در شکل ۱-۲ شماتیکی از قدرت جذب مواد بر حسب اتلاف دی‌الکتریک آن‌ها نمایش داده شده است.



شکل ۱-۲: شماتیکی از قدرت جذب مواد بر حسب اتلاف دی‌الکتریک [۳۵].

تولید ترکیبات نانومقیاس را چه یک انقلاب بدانیم و چه یک روند رو به رشد مداوم، کاملاً مشخص است که این موضوع به عنوان ریشه و سر منشاء بسیاری از پیشرفت‌های ایجاد شده در بخش‌های مختلف علم مواد شناخته می‌شود و اهمیت خود را در حوزه‌های مختلفی چون شیمی، فیزیک، الکترونیک، پزشکی و... به خوبی نشان داده است. در این میان انتخاب روش سنتز یک ترکیب نانو مقیاس، اصلی‌ترین و به جرأت مهم‌ترین مؤلفه مؤثر در ایجاد خواص نوین در آن می‌باشد؛ خواصی که خود در گرو کنترل اندازه، شکل و ساختار ترکیب هستند. اکثر روش‌های از پایین به بالا برای سنتز نانومواد مختلف، شامل هسته‌زایی و رشد و هستند. در میان این مراحل، مرحله رشد ذرات به صورت ویژه‌ای به سینتیک (مسائل مربوط به سرعت) و ترمودینامیک (مسائل مربوط به گرمایش) واکنش بستگی دارد و تاثیر به‌سزایی بر روی خواص نهایی ترکیبات خواهد داشت. در هنگام استفاده از منابع گرمایش سنتی، ظرف واکنش به عنوان یک حد واسط در انتقال انرژی از منبع به مولکول‌ها حلال و واکنشگرها عمل کرده و موجب ایجاد یک گرادیان حرارتی بسیار زیاد در محلول و در نتیجه شرایط غیر یکنواخت و با کارایی پایین برای واکنش خواهد شد. این موضوع یک مشکل اساسی در سنتز ترکیبات مختلف و به ویژه نانوذرات است که در آن‌ها کیفیت نهایی ترکیب به شدت به سرعت مراحل هسته‌زایی و رشد بستگی دارد.

گرمایش با میکروویو می تواند به طور موثری مشکل مربوط به غیر یکنواخت بودن گرمایش را مرتفع سازد. همچنین استفاده از تابش میکروویو باعث افزایش سرعت فرایند گرمایش اولیه یا رساندن محلول به دمای مورد نیاز برای شروع واکنش می شود و در نتیجه واکنش نیز سریعتر خواهد بود. علاوه بر این، با توجه به کاهش زمان مورد نیاز برای انجام واکنش های شیمیایی از چندین ساعت به چند دقیقه، استفاده از این نوع گرمایش باعث بهبود بازده انرژی نیز خواهد شد. با انتخاب صحیح حلال، واکنشگرها، عوامل پوشش دهنده و دیگر شرایط واکنش مانند دما، فشار و فرکانس امواج می توان به صورت گزینش پذیر مواد اولیه را گرم کرد و نانو ساختار مشخص را تولید نمود. این ویژگی ها موجب شده استفاده از امواج میکروویو به عنوان یک روش گرمایش موثر، زیست سازگار و مقرون به صرفه برای سنتز نانومواد مختلف به صورت روزافزون در حال افزایش است به نحوی که حتی برخی سنتزها با استفاده از میکروویوهای خانگی انجام می شوند. البته لازم به ذکر است که در برخی موارد بلورینگی و خواص نوری ترکیبات سنتز شده با این روش کمتر از روش های دیگر خواهد بود [۳۶].

تاکنون نانوساختارهای مختلفی با استفاده از امواج میکروویو و با ابعاد و ساختار کنترل شده سنتز شده اند که می توان به موارد زیر اشاره نمود:

۱) نانوذرات فلزی با ساختارهای مختلف (نانوذره، نانومیله، نانو صفحه و...) مانند طلا، نقره،

پالادیوم، پلاتین و..

۲) نانوذرات اکسید فلزی با ساختارهای مختلف مانند تیتانیا (TiO_2)، اکسید روی (ZnO_2)،

اکسیدهای آهن Fe_2O_3 و Fe_3O_4

۳) نانوساختارهای مختلف سلنیوم و تلوریم

۴) برخی نانوساختارهای کربنی مانند گرافن

۲-۲ مروری بر مقالات و پژوهش‌های انجام شده در زمینه مطالعه خواص

فیزیکی فریت بیسموت

در این بخش به مرور بخش از مقالاتی که به مطالعه روی فریت بیسموت صورت گرفته است خواهیم پرداخت. این مطالعات شامل بررسی خواص ساختاری، مورفولوژیی سطح، خواص مغناطیسی، اپتیکی و دی‌الکتریک، لایه‌های نازک و نانو پودرها می‌باشد که به روش‌های عمدتاً سل-ژل صورت گرفته است.

۲-۲-۱ بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های فریت بیسموت و تاثیر دمای

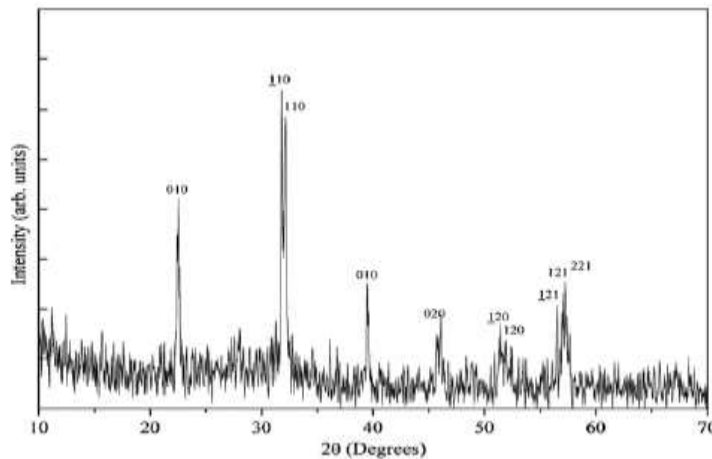
بازپخت بر آنها

شارما^۱ و همکارانش به بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک فریت بیسموت (در سال ۲۰۱۰) پرداختند. در این تحقیق لایه‌های نازک فریت بیسموت بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای به روش سل-ژل، نشانده شدند. لایه‌های نازک تهیه شده در دمای 250°C بازپخت و اندازه گیری XRD نشان داد که این نمونه دارای ساختار آمورف می‌باشد [۳۷].

در مرحله بعدی لایه‌ها در دمای 450°C به مدت دو ساعت در اتمسفر هوا بازپخت شدند. این محققین برای تهیه فیلم‌ها ابتدا نیترات بیسموت و نیترات آهن را در ۲-متوکسی اتانول و در دمای اتاق حل کردند. سپس محلول را توسط همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم زدن شدید قرار دادند. سپس استیک اسید را بصورت قطره، قطره اضافه کردند تا pH محلول حدود ۱-۲ بدست آید. در نهایت پس از گذشت مدت زمان کافی سل تهیه شده بر روی زیر لایه شیشه به روش سل-ژل چرخشی به مدت زمان ۲۰ ثانیه و 3000 rpm نشانده شد.

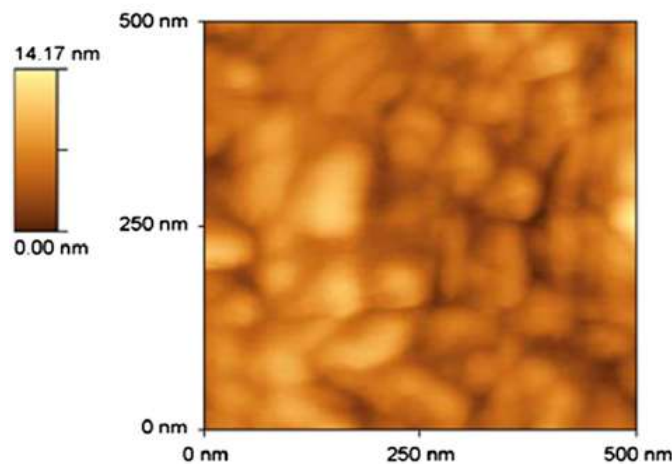
¹ Sharma

طیف پراش پرتو ایکس در شکل ۲-۲ بلوری شدن فیلم‌ها را پس از بازپخت در دمای 450°C نشان می‌دهد. با استفاده از داده‌های بدست آمده از الگوی پراش اشعه ایکس مقادیر ثابت‌های شبکه برای نمونه‌ها $a=b=c=3/97 \text{ \AA}$ بدست آمده است. اندازه متوسط بلورک‌ها با استفاده از داده‌های طیف (XRD)، حدود ۱۶ نانومتر محاسبه شد.



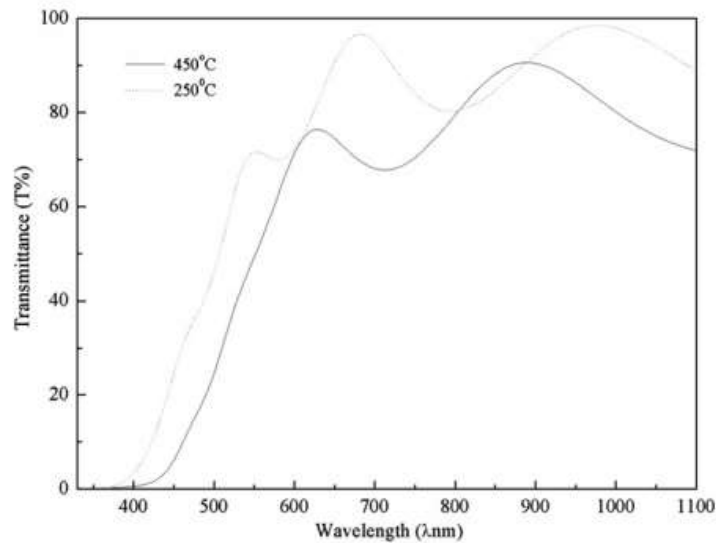
شکل ۲-۲: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه باز پخت شده در دمای 450°C درجه سانتیگراد [۳۷].

تصویر دو بعدی بدست آمده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نمونه پس از بازپخت در شکل ۳-۲ نشان داده شده است، مشاهده می‌شود که میانگین اندازه دانه‌های در تصاویر AFM حدود ۱۰۰ نانومتر می‌باشد.



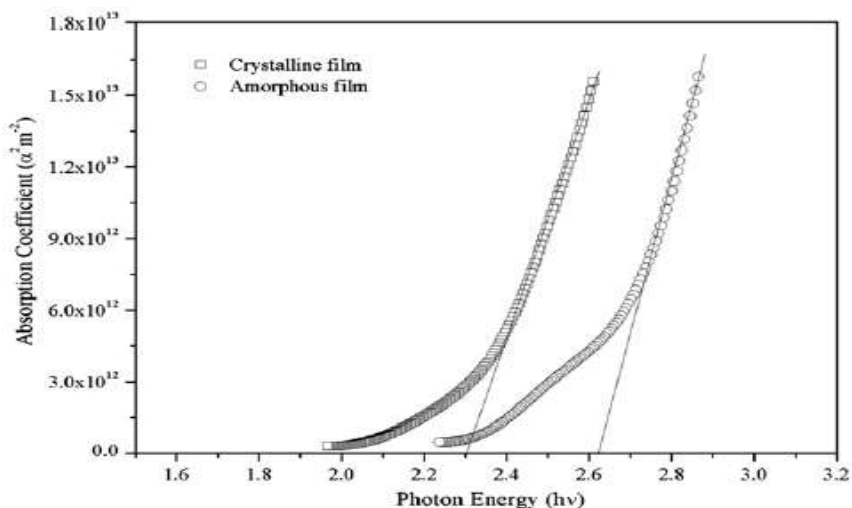
شکل ۳-۲: تصویر AFM نمونه بازپخت شده در دمای 450°C درجه سانتیگراد [۳۷].

خواص اپتیکی دو نمونه آمورف و بلوری توسط طیف عبور نمونه‌ها بررسی شد. مشخص شد که با افزایش دمای بازپخت گاف اپتیکی نمونه‌ها کاهش می‌یابد و لبه جذب نمونه‌ها به سمت طول موج‌های بالاتر و انرژی کمتر جابجا می‌شود. در شکل ۲-۴ طیف عبور نمونه‌ها نشان داده شده است. ضخامت لایه‌ها نیز با استفاده از طیف عبور آنها حدود ۴۹۶ نانومتر محاسبه شدند.



شکل ۲-۴: طیف‌های عبور نمونه‌های فریت بیسموت بازپخت شده در دمای ۲۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتیگراد [۳۷].

گاف اپتیکی نمونه‌ها نیز با استفاده از تحلیل داده‌ها و برونیابی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ ، محاسبه شدند (شکل ۲-۵)، با استفاده از این روش گاف نواری نمونه آمورف و بلوری به ترتیب ۲/۶۳ و ۲ eV بدست آمدند.



شکل ۲-۵: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های آمورف و بلوری [۳۷].

۲-۲-۲ بررسی اثر آلایش منگنز و گالادیوم بر خواص ساختاری و مغناطیسی

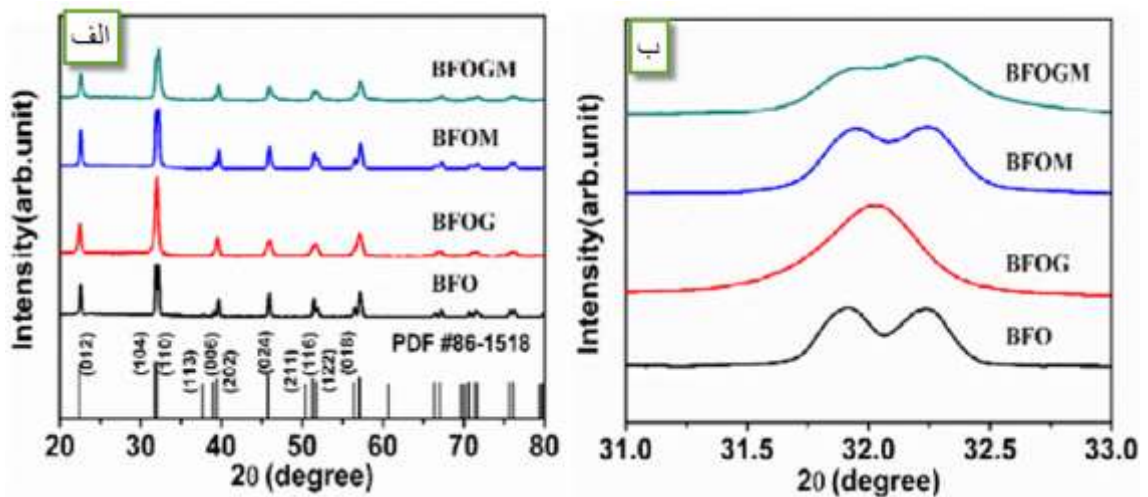
فریت بیسموت

بررسی اثر آلایش دو عنصر گالادیوم و منگنز بر خواص ساختاری و مغناطیسی فریت بیسموت توسط گروه‌های مختلفی بررسی شده است. تانگ^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۵ نمونه‌های فریت بیسموت آلایش یافته که به روش گرماآبی تهیه شدند را مورد بررسی قرار دادند. محلول مورد نیاز از حل نیترات‌های بیسموت و آهن در اسید نیتریک، آب مقطر و اتانول تهیه شد، سپس این محلول به ظرف تفلون انتقال یافته و در اتوکلاو، در دمای 200°C و به مدت ۱۰ ساعت قرار داده شد. محصول حاصل جمع‌آوری و توسط دستگاه سانتی‌فیوژ شستشو داده و در دمای 80°C سانتیگراد خشک شد [۳۸]. این نمونه‌ها بترتیب *BFOGM*, *BFOM*, *BFOG*, *BFO* (فریت بیسموت بدون آلایش، آلایش با عنصر گالادیوم، منگنز و هر دو این عناصر باهم) نامگذاری شدند.

در شکل ۲-۶ طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌ها (*XRD*) نشان داده شده است. در این مطالعه دو تغییر اساسی در طیف *XRD* مشاهده گردد. اول اینکه شدت قله‌هایی همچون (۰۰۶)، (۱۲۲) و (۰۱۸)

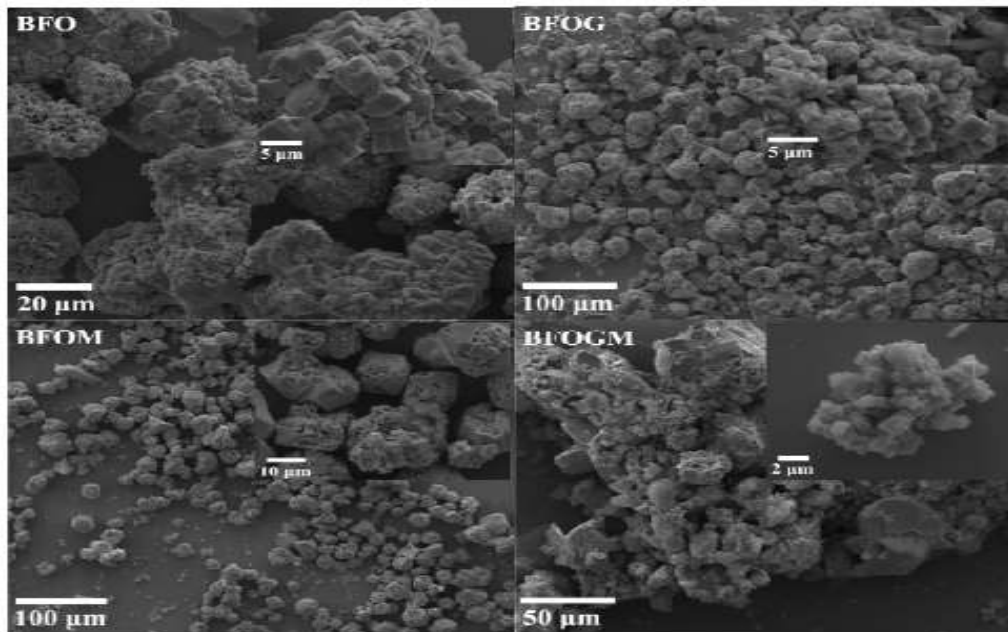
¹ Tang

نسبتاً ضعیف‌تر شده است و دوم آنکه قله‌های مربوط به صفحات بلوری (۱۰۴) و (۱۱۰) در بازه ۳۳-۳۱/۵ درجه ادغام شده و به یک قله در نمونه‌های آلیس یافته با گالادیم تبدیل شده‌اند. علت این رفتار به اعوجاج و تغییر شکل یافتن شبکه به علت وجود یون‌های Gd^{+3} و Mn^{+2} و متفاوت بودن شعاع-های یونی با یون‌های Fe^{+3} و Bi^{+3} نسبت داده شده است. این تفاوت به دلیل انتقال فاز از ساختار لوزی رخ (R3c) به ساختار راست گوشه (Pnma) می‌باشد. نمونه *BFOGM*، ۴۲/۹٪ راست گوشه و ۵۷/۱٪ لوزی رخ، نمونه *BFOG* ۲۱٪ فاز راست گوشه و ۷۹٪ فاز لوزی رخ و نمونه *BFO* ۸۷/۱٪ لوزی رخ و ۱۲/۹٪ راست گوشه می‌باشند.



شکل ۲-۶: (الف) طیف‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های آلیس یافته و بدون آلیس (ب) بزرگ شده طیف پراش اشعه ایکس در بازه زاویه‌ای ۳۱-۳۲ درجه [۳۸].

شکل ۲-۷ تصاویر (FESEM) از سطح نمونه‌های *BFO* خالص و آلیس یافته را نشان می‌دهد.

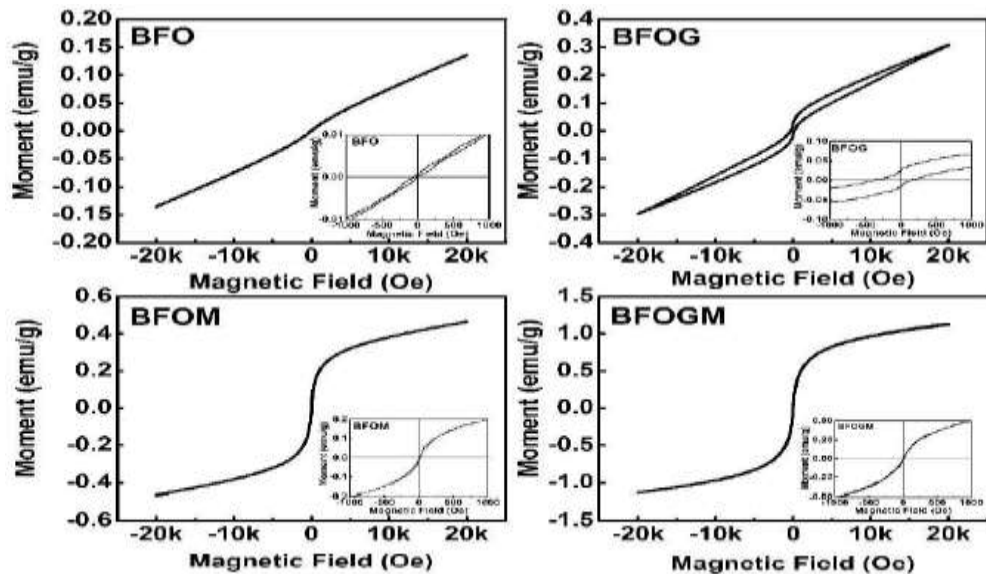


شکل ۲-۷: تصاویر (FESEM) نمونه فریت بیسموت خالص و آلیاژ یافته [۳۸].

همانطور که در تصاویر FESEM مشاهده در نمونه *BFO* ذرات به صورت مکعبی رشد یافته‌اند، در حالیکه در نمونه آلیاژ یافته *BFOG* این ذرات مکعبی شکل کاهش یافته‌اند. در مورد نمونه‌های *BFOM*، *BFOGM* ذرات دارای شکل مکعبی نبوده و بی قاعده رشد یافته‌اند.

در شکل ۲-۸ نیز منحنی‌های پسماند مغناطیسی $M - H$ ، نمونه‌های خالص و آلیاژ یافته که در دمای اتاق اندازه‌گیری شده‌اند را نشان داده شده است. مقدار مغناطش برای نمونه *BFOGM*، برابر $1/12$ emu/g بیشتر از نمونه *BFO*، برابر $14/0$ emu/g بازای میدان اعمالی 20 KOe می‌باشد. نمونه *BFO* با توجه به خطی بودن رابطه بین مغناطش و میدان اعمالی، دارای رفتار پاد فرومغناطیس است. برای نمونه *BFOG* خاصیت فرومغناطیسی نمونه مربوط به عنصر Gd^{+3} و تغییر ساختار از لوزی رخ به راست گوشه می‌باشد و مغناطش باقیمانده تحت میدان اعمالی 20 KOe برابر با 20 emu/g

۰/۰۲ می‌باشد. نمونه‌های *BFOM* و *BFOGM* خاصیت ابر پارامغناطیس^۱ از خود نشان می‌دهند که می‌تواند ناشی از ایجاد نانو ذرات مغناطیسی به واسطه آلیش *Mn* و (*Mn·Gd*) باشد.



شکل ۲-۸: منحنی‌های پسماند نمونه‌های خالص و آلیش یافته فریت بیسموت [۳۸].

۲-۲-۳ بررسی خواص مولتی فروئی فریت بیسموت

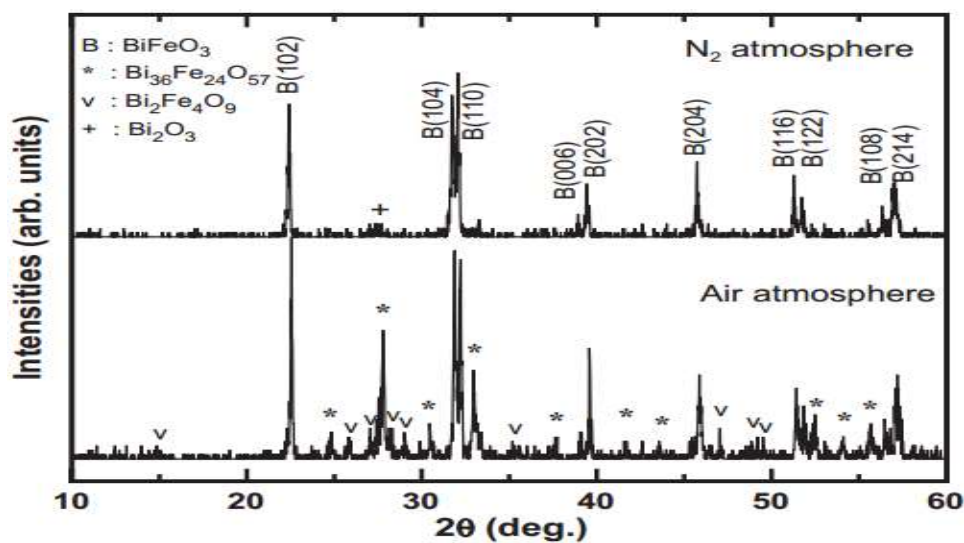
در سال ۲۰۰۵ سانگ کیم^۲ و همکارانش به بررسی خواص فریت بیسموت پرداختند که به روش سل-ژل تهیه شدند. برای تهیه نمونه‌های پودری ابتدا نیترات بیسموت ۵ آبه را در استیک اسید و ۲- متوکسی اتانول در دمای اتاق حل شد. پس از شفاف شدن محلول بطور کامل نیترات آهن ۹ آبه را به محلول اضافه نمودند. سپس این محلول در دمای 80°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد تا محلول اولیه به زیروژل^۳ تبدیل شود [۱۶]. این محصول نیز به مدت ۳۰ دقیقه در کوره در دمای 600°C و تحت اتمسفر نیتروژن قرار داده شده است. آهنگ گرما دهی و سرد شدن کوره نیز $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در نظر گرفته شده بوده است. به منظور بررسی خواص الکتریکی پودرهای تهیه شده، تحت فشار 20 MPa به قرص تبدیل و در طرفین قرص‌ها الکترودهای طلا قرار گرفتند. نتایج اندازه‌گیری پراش اشعه ایکس

¹ Superparamagnetic

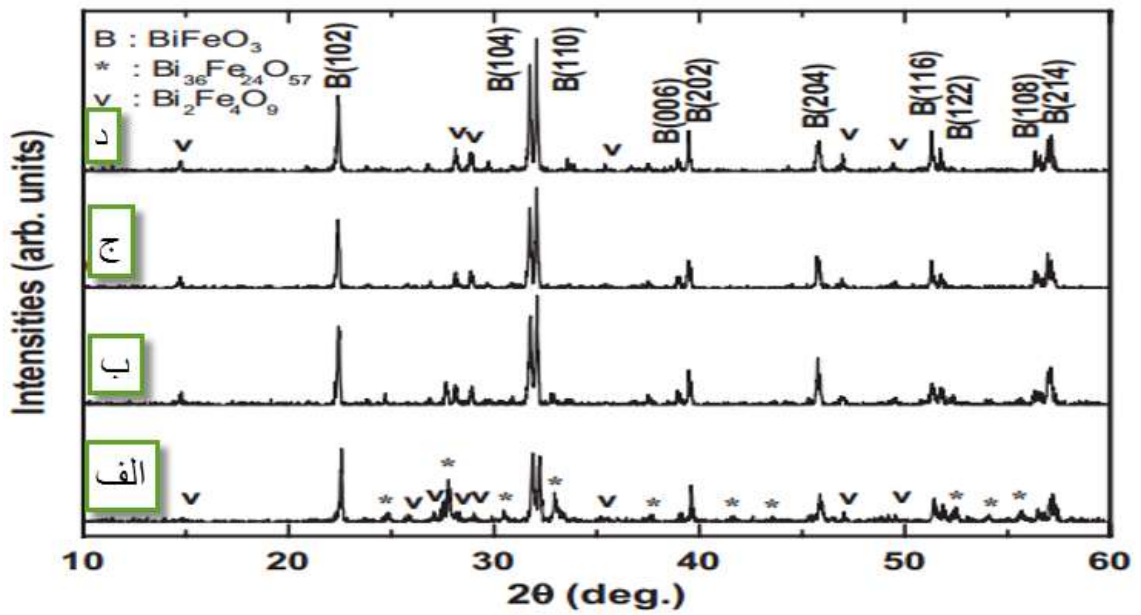
² Sang su kim

³ Xerogel

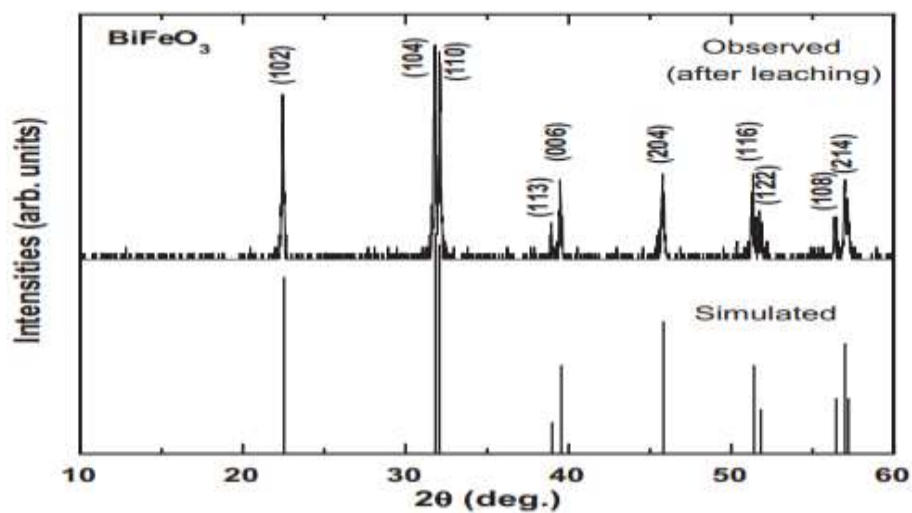
نمونه‌های سنتز شده در شکل ۲-۹ نشان می‌دهند که نانو پودرها در فاز لوزی رخ و با فازهای ناخالصی Bi_2O_3 و $Bi_2Fe_4O_9$ و $Bi_{36}Fe_{24}O_{57}$ تشکیل شده‌اند. در حضور اتمسفر نیتروژن، فاز ناخالصی Bi_2O_3 و در اتمسفر هوا، فازهای ناخالصی $Bi_2Fe_4O_9$ و $Bi_{36}Fe_{24}O_{57}$ نیز تشکیل شده‌اند. به منظور حذف فازهای ناخالصی هر دو نمونه به مدت ۳۰ دقیقه با اسید نیتریک رقیق شده (۰/۱ M - ۰/۰۵) شستشو شدند. طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های بازپخت شده در اتمسفر هوا و شستشو داده شده با غلظت‌های متفاوت اسید، در شکل ۲-۱۰ نمایش داده شده است. با اینکار در طیف XRD نمونه مشاهده گردید که قله‌های ناخالصی مربوط به $Bi_{36}Fe_{24}O_{57}$ به صورت موثری حذف شدند اگرچه هنوز فاز ناخالصی $Bi_2Fe_4O_9$ در نمونه دیده می‌شود. در شکل ۲-۱۱ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه بازپخت شده در اتمسفر نیتروژن و شستشو داده شده با اسید نشان داده شده است. با اینکار فاز ناخالصی Bi_2O_3 پس از شستشو با اسید رقیق شده ۰/۰۵ مولار، از نمونه حذف گردید.



شکل ۲-۹: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها در حضور اتمسفر نیتروژن و هوا [۱۶].



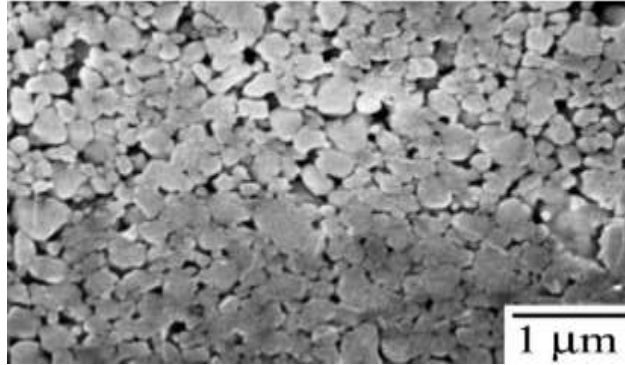
شکل ۲-۱۰: الف) الگوی‌های پراش اشعه ایکس نمونه های فریت بیسموت بازپخت شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر هوا و شستشو داده شده با اسید رقیق شده با غلظت‌های متفاوت (ب) ۰/۰۰۵ مولار (ج) ۰/۰۵ مولار (د) ۰/۱ مولار [۱۶].



شکل ۲-۱۱: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه فریت بیسموت بازپخت شده در اتمسفر نیتروژن و شستشو داده شده با اسید نیتریک رقیق شده ۰/۰۵ مولار [۱۶].

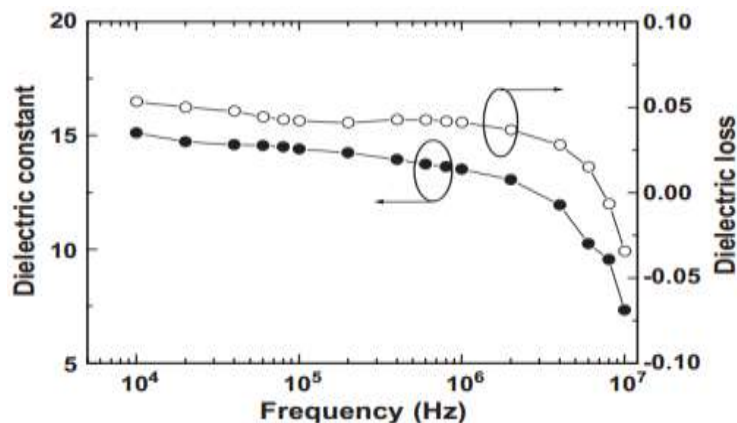
در شکل ۲-۱۲ تصویر SEM نمونه بازپخت شده در دمای ۶۰۰ °C، در حضور اتمسفر نیتروژن، و شستشو داده شده با اسید نیتریک رقیق شده، نشان داده شده است. بررسی تصویر SEM این نمونه به

طور واضحی نشان می‌دهد که ساختار نمونه از دانه‌هایی با ابعاد تقریباً یکنواخت و حدود ۲۰۰ nm تشکیل شده‌است.



شکل ۲-۱۲: تصویر SEM نمونه بازپخت شده در حضور اتمسفر نیتروژن و شستشو داده شده با اسید نیتریک رقیق شده [۱۶].

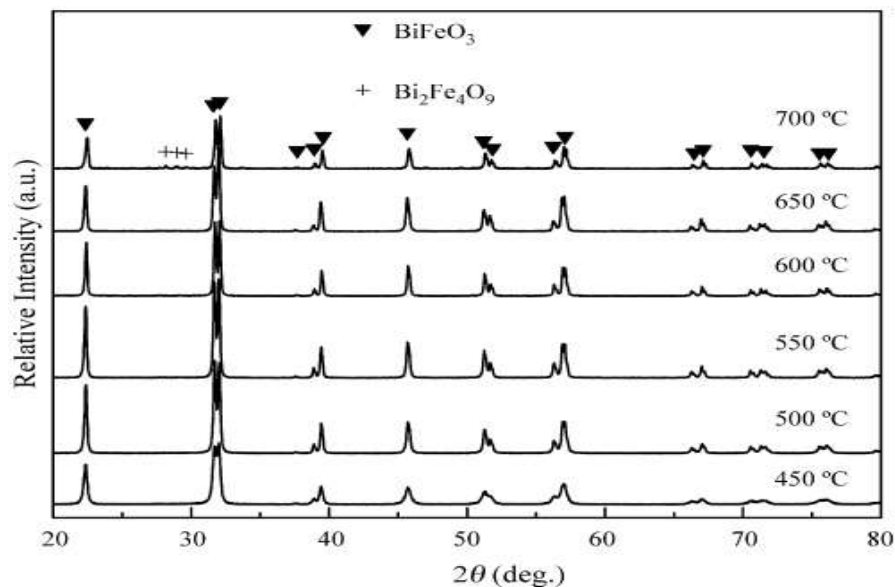
به منظور بررسی خواص الکتریکی پودرهای فریت بیسموت، الکترودهای از طلا در دو طرف قرص‌ها لایه نشانی شدند. در شکل ۲-۱۳ تغییرات اتلاف دی‌الکتریک و ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها بر حسب فرکانس که در دمای اتاق اندازه‌گیری شدند نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود اتلاف دی‌الکتریک و ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها با افزایش فرکانس کاهش می‌یابد.



شکل ۲-۱۳: نمودارهای ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک بر حسب فرکانس برای نمونه [۱۶].

۲-۲-۴ بررسی خواص ساختاری و مولتی فروئیک پودرهای فریت بیسموت

در سال ۲۰۰۹، چانگ^۱ و همکارانش به بررسی خواص ساختاری و مولتی فروئی فریت بیسموت پرداختند. برای سنتز نانو پودرهای فریت بیسموت از روش سل-ژل استفاده شد. سپس پودرها را در دمای ۴۵۰-۷۰۰°C بازپخت شدند. برای محاسبه اندازه بلورکها از روش دبای-شرر^۲ استفاده شد. نتایج این بررسی نشان داد که اندازه بلورکها، با افزایش دمای بازپخت افزایش یافته است. همانطور که در شکل ۲-۱۴ نشان داده شده است، طیف XRD نمونه‌ها نشان دادند که فاز ناخالصی $Bi_2Fe_4O_9$ در دمای ۷۰۰°C تشکیل شده و نمونه‌های دیگر دارای این فاز ناخالصی نیستند [۳۹].

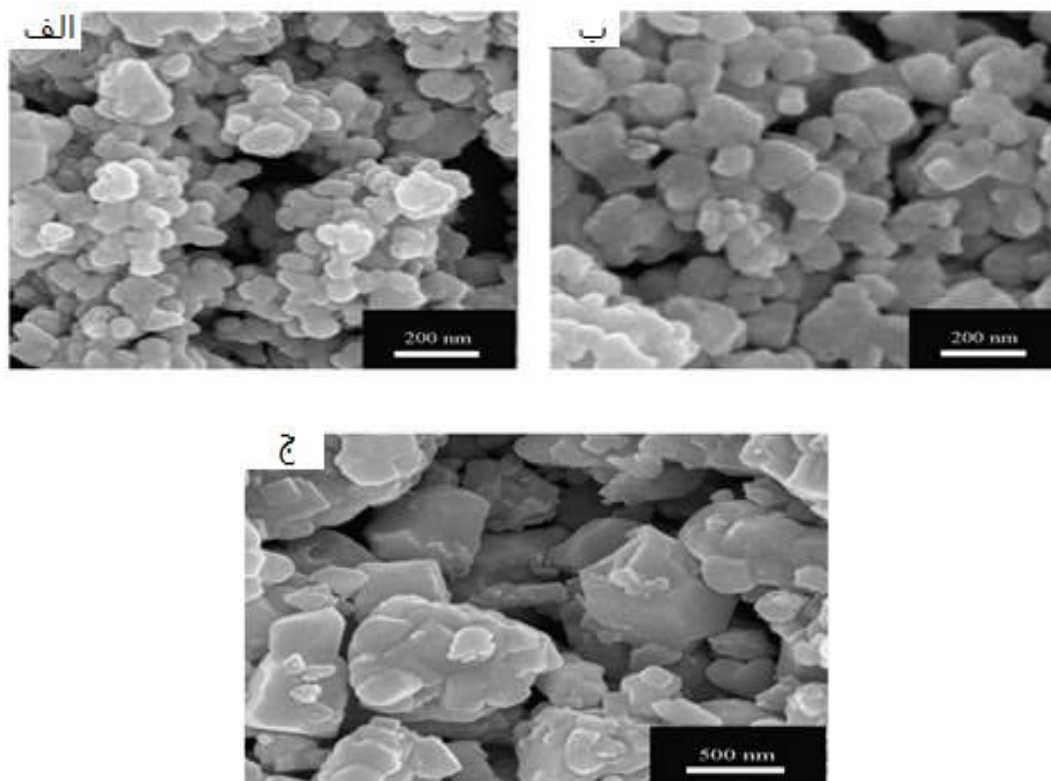


شکل ۲-۱۴: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های بازپخت شده در بازه دمایی ۴۵۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد [۳۹].

تصاویر SEM ثبت شده برای نمونه‌ها در شکل ۲-۱۵ نیز بخوبی نشان دادند که ساختار نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد از دانه‌هایی نسبتاً یکنواخت تشکیل شده است. تصویر SEM نمونه بازپخت شده در دمای ۷۰۰°C نشان داد که ساختار این نمونه از کلوخه‌های با ابعاد غیر یکنواخت تشکیل شده است.

¹Chang
² Debye-Scherrer

نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری منحنی‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها نشان دهنده آنتی‌فرو مغناطیس بودن آن‌ها بودند (شکل ۲-۱۶). اگرچه مقدار ناچیز میدان وادارندگی و مغناطش باقیمانده این نمونه‌ها نشان دهنده یک خاصیت فرومغناطیسی ضعیف نمونه‌ها در دمای اتاق می‌باشد. نامبردگان بیان کردند که در حقیقت رفتار ضعیف فرومغناطیس نمونه‌ها به دلیل حذف نشدن کامل نظم اسپین‌ها به دلیل ساختار اسپینی مارپیچی فریت بیسموت نسبت داده شده است.

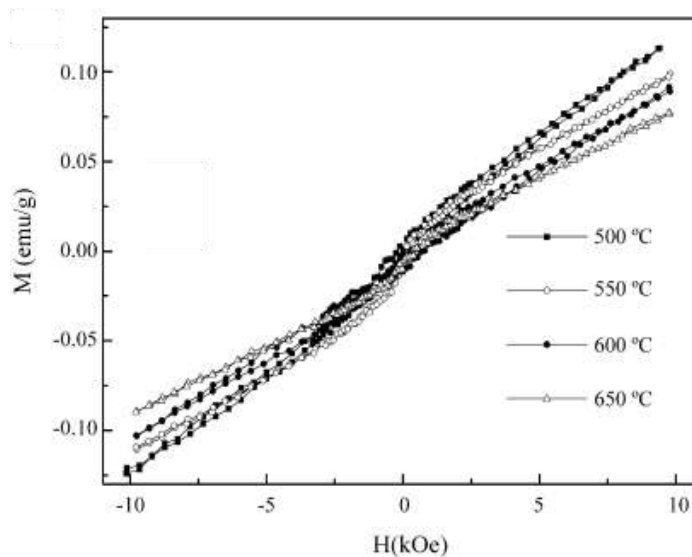


شکل ۲-۱۵: تصاویر SEM ثبت شده نمونه‌های بازپخت شده در (الف) ۵۰۰ (ب) ۶۰۰ (ج) ۷۰۰ درجه سانتیگراد [۳۹].

منحنی‌های ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک بر حسب دما در شکل ۲-۱۷ رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود یک قله شدید غیرعادی از مرتبه 10^3 در دمای 330 درجه سانتیگراد

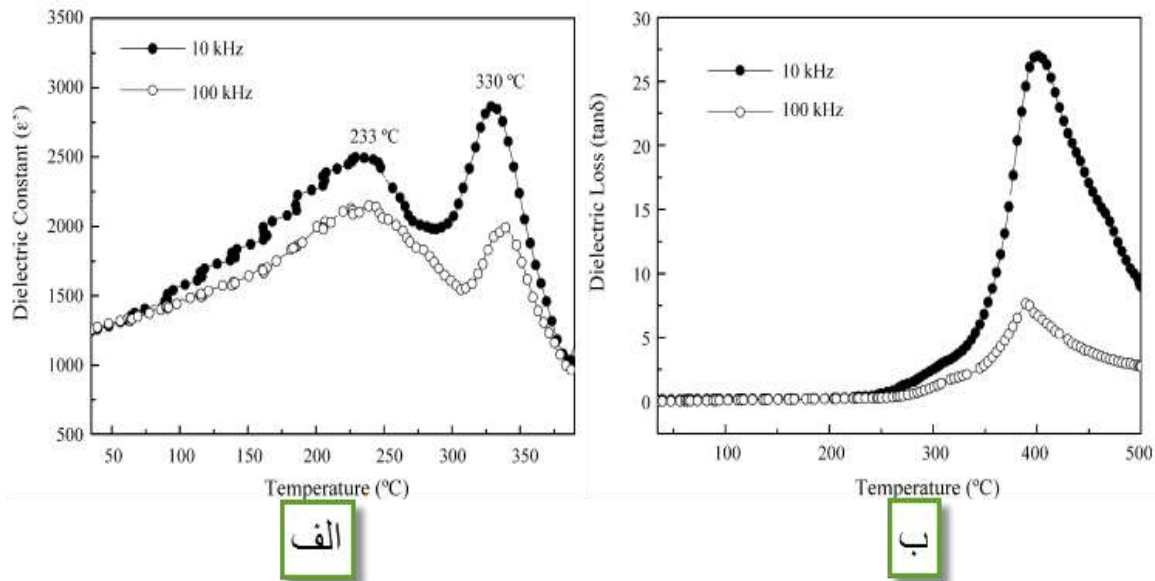
برای منحنی ثابت دی الکتریک در فرکانس 10 kHz دیده می‌شود. همچنین ماکزیمم ثابت دی الکتریک با افزایش فرکانس به سمت دماهای بیشتر شیفت پیدا کرده است.

قله ظاهر شده در دمای حدود 330°C متناظر با یک انتقال فاز از فاز آنتی فرومغناطیس به فاز پارامغناطیس می‌باشد. این انتقال فاز در منحنی اتلاف دی الکتریک بر حسب دما نیز به طور واضح دیده می‌شود. این نوع رفتار همانطور که برای هر سیستم مولتی فروئی از جمله BiFeO_3 ، انتظار میرود، ممکن است بدلیل ایجاد جفت شدگی بین قطبش و مغناطش باشد.



شکل ۲-۱۶: منحنی پسماند نمونه‌های فریت بیسموت بازپخت شده در دماهای 500°C ، 550°C ، 600°C و 650°C درجه

سانتیگراد [۳۹].



شکل ۲-۱۷: (الف) منحنی وابستگی ثابت دی‌الکتریک بر حسب دما (ب) منحنی اتلاف دی‌الکتریک بر حسب دما [۳۹].

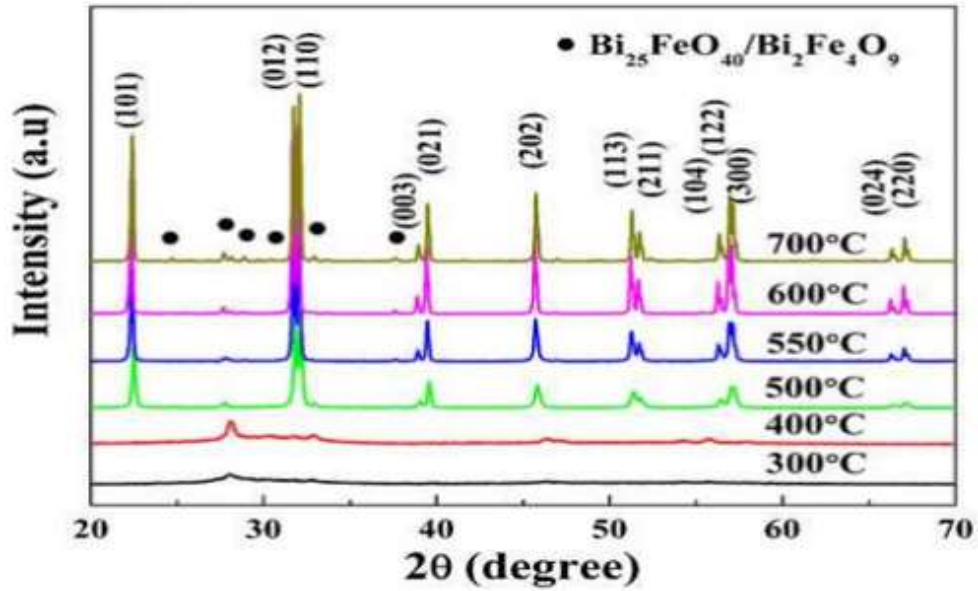
۲-۲-۵ تاثیر آلایش عنصر نئودیمیوم بر خواص فریت بیسموت سنتز شده با

روش سل-ژل.

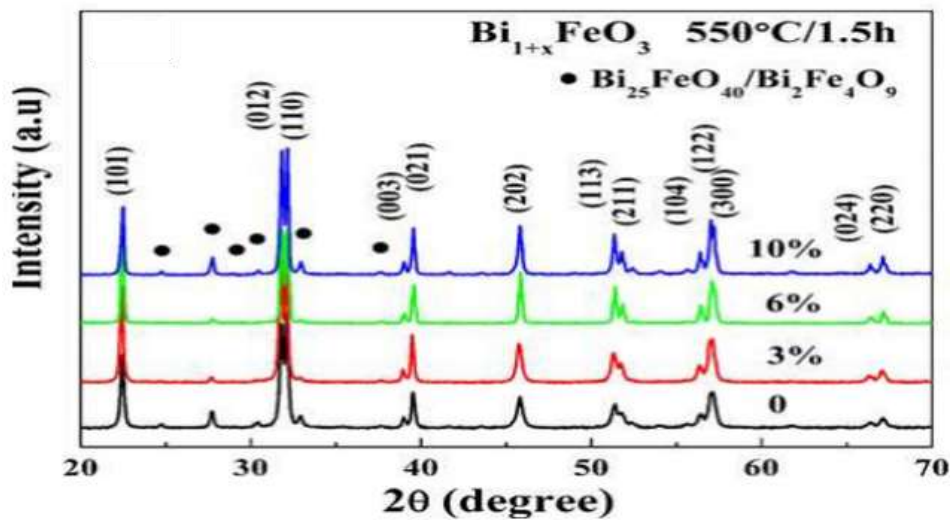
در سال ۲۰۱۵ ونگ و همکارانش فریت بیسموت را به روش سل-ژل تهیه کردند و تاثیر آلایش نئودیمیوم را بر روی خواص آن بررسی کردند. الگوهای پراش نمونه‌های بدون آلایش و بازپخت شده در شکل ۲-۱۸ نشان داده شده است. طیف XRD نمونه‌ها نشان دادند که نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتیگراد نمونه‌ها آمورف هستند و نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۵۰۰°C درجه فاز بلوری فریت بیسموت شکل گرفته است. همچنین در دمای بالاتر از ۶۰۰°C مشاهده شد که فازهای ثانویه $Bi_{25}FeO_{40}$ و $Bi_2Fe_4O_9$ با شدت‌های خیلی کم نیز تشکیل شده است [۴۰].

دراینکار تاثیر اضافه کردن بیسموت هنگام محلول سازی نمونه‌ها و بازپخت آنها در دمای ۵۵۰°C نیز بررسی شد. نتایج این بررسی نشان داد که با افزایش مقدار بیسموت از صفر تا ده درصد شدت قله‌های

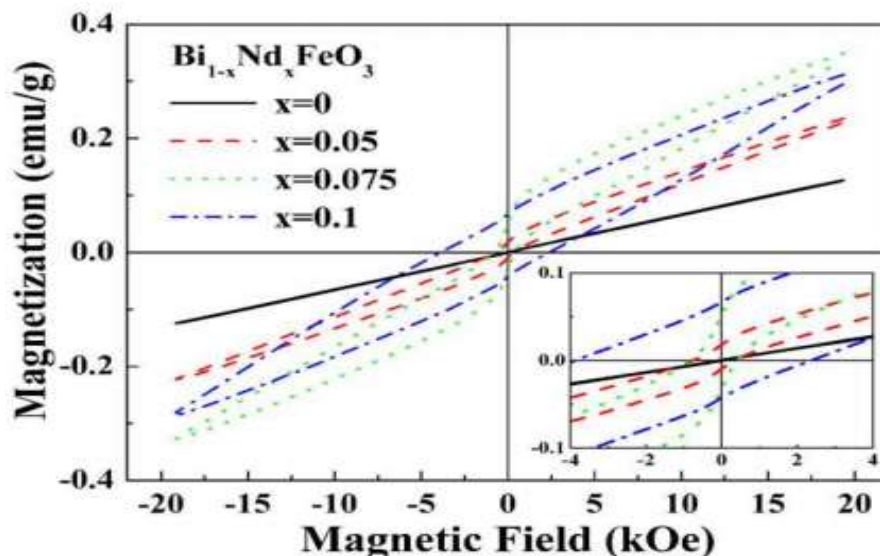
ناخالصی افزایش می‌یابد. الگوی‌های پراش اشعه ایکس این نمونه‌ها در شکل ۲-۱۹ نشان داده شده است.



شکل ۲-۱۸: الگوی‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های بدون آلیش بازپخت شده در بازه دمایی ۳۰۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد [۴۰].



شکل ۲-۱۹: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های آلئیده بازپخت شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد با درصد‌های آلیش متفاوت بیسموت [۴۰].



شکل ۲-۲۰: حلقه‌های پسماند نمونه‌های آلاییده با درصد آلایش متفاوت $[Nd_{40}]$.

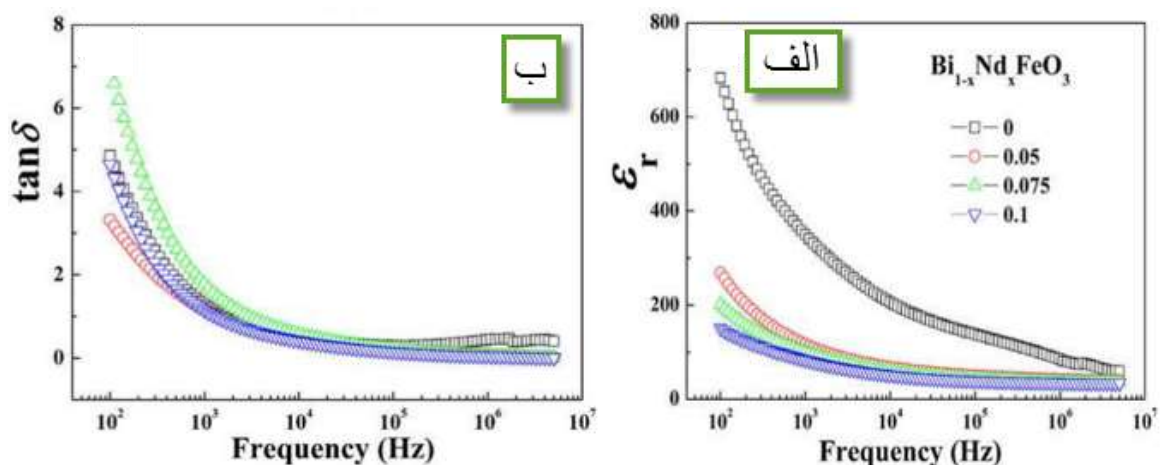
در شکل ۲-۲۰ حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های آلایش یافته نشان داده شده است. بررسی حلقه‌های پسماند نشان داد که با افزایش درصد آلاییدگی Nd^{3+} نمونه‌ها از فاز آنتی‌فررومغناطیس به فررومغناطیس ضعیف تغییر فاز می‌دهند. با تغییر مقدار آلایش از $x=0$ به $x=0.1$ مقادیر مغناطش باقیمانده از 0.001 emu/g به 0.06 emu/g افزایش می‌یابد. همچنین مقدار مغناطش اشباع این نمونه‌ها از 0.12 emu/g به 0.34 emu/g افزایش یافته است.

به منظور بررسی خواص فروالکتریکی نمونه‌ها، ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها در دمای اتاق بر حسب فرکانس اندازه‌گیری شدند (شکل ۲-۲۱). نتایج این بررسی نشان داد که با افزایش فرکانس تا حدود 10^4 Hz ، اتلاف و ثابت دی‌الکتریک تمام نمونه‌ها کاهش می‌یابد و در فرکانس‌های بیشتر این دو کمیت مستقل از فرکانس عمل می‌کنند، در فرکانس‌های کوچکتر، مرزخانه‌ها و نقص‌ها عامل اصلی به حساب می‌آیند، ولی در فرکانس‌های بزرگتر نقش دانه‌ها غالب می‌شود. این کاهش در اتلاف دی‌الکتریک و ثابت دی‌الکتریک با افزایش فرکانس با اثر ماکسول واگنر^۱ توجیه پذیر می‌باشد که

¹ Maxwell-Wagner

در بر اساس این نظریه نقش قطبش پذیری دو قطبی‌ها از بین می‌رود و مستقل از میدان اعمالی عمل می‌کند.

مقایسه نمودارهای ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها نشان داد که با افزایش درصد آلایش مقدار ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها کاهش می‌یابد. همچنین در فرکانس‌های خیلی زیاد، اتلاف دی‌الکتریک نمونه بدون آلایش بیشتر از نمونه‌های آلایش یافته است که دلیل اصلی این مساله به تحرک پذیری بارها و حضور تهی جاها در نمونه بدون آلایش نسبت داده شده است، هنگامی که یون‌های Nd^{3+} وارد شبکه فریت بیسموت می‌شوند تحرک پذیری سخت‌تر خواهد شد.



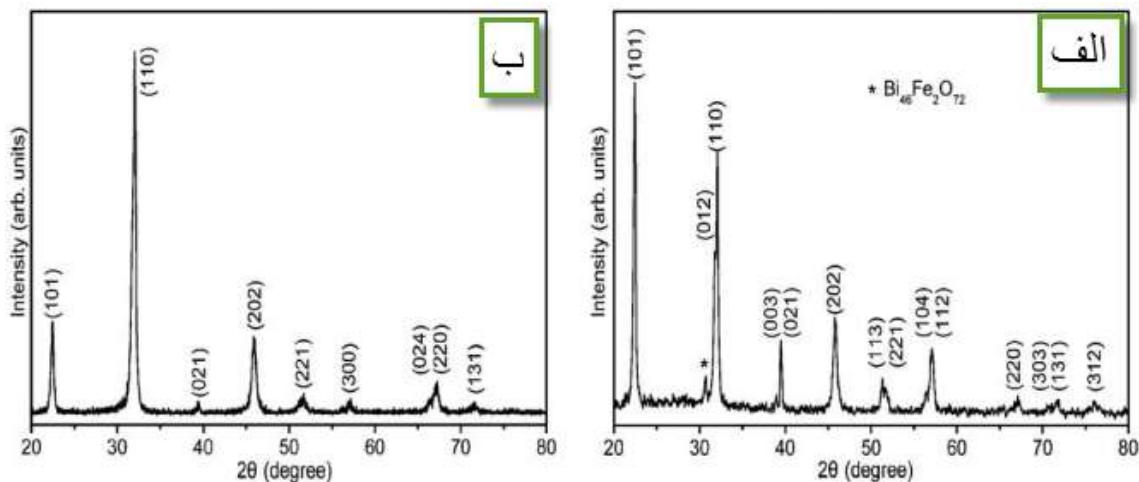
شکل ۲-۲۱: منحنی‌های (الف) ثابت دی‌الکتریک و (ب) اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌های فریت بیسموت آلائیده بر حسب

فرکانس [۴۰].

۲-۲-۶ بررسی خواص چند فروئی لایه‌های فریت بیسموت به روش سل-ژل.

در سال ۲۰۰۵ لویی زولی و همکارانش خواص ساختاری و فرو الکتریکی نمونه‌های فریت بیسموت تهیه شده به روش سل-ژل بررسی کردند. این نمونه‌ها پس از انباشت روی زیر لایه ITO در دو دمای ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد بازپخت شدند [۴۱]. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها (شکل ۳-۲۲)

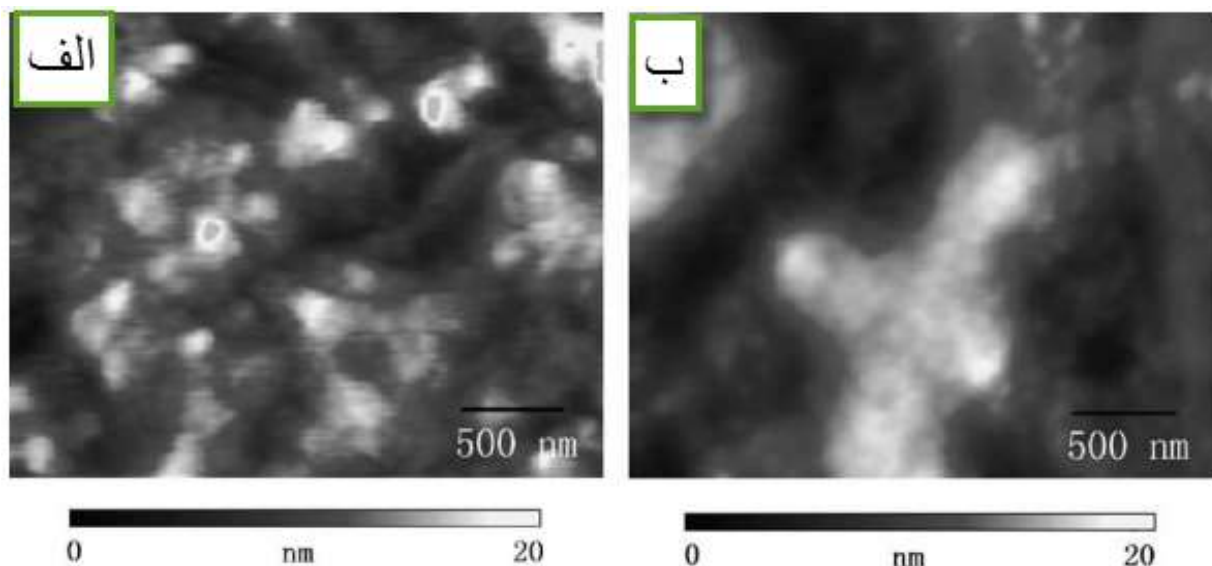
حاکي از آن بود که هر دو نمونه دارای فاز خالص فریت بیسموت می‌باشند با این تفاوت که نمونه بازپخت شده در دمای 600°C دارای فاز ناخالصی $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$ در موقعیت زاویه‌ای $30/7$ درجه نیز می‌باشد، اگرچه همانطور که در شکل ۲-۲۲ الف دیده می‌شود شدت قله مربوط به این ناخالصی نسبت به قله‌های دیگر ناچیز می‌باشد.



شکل ۲-۲۲: الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های بازپخت شده (الف) 600°C (ب) 500°C درجه سانتیگراد [۴۱].

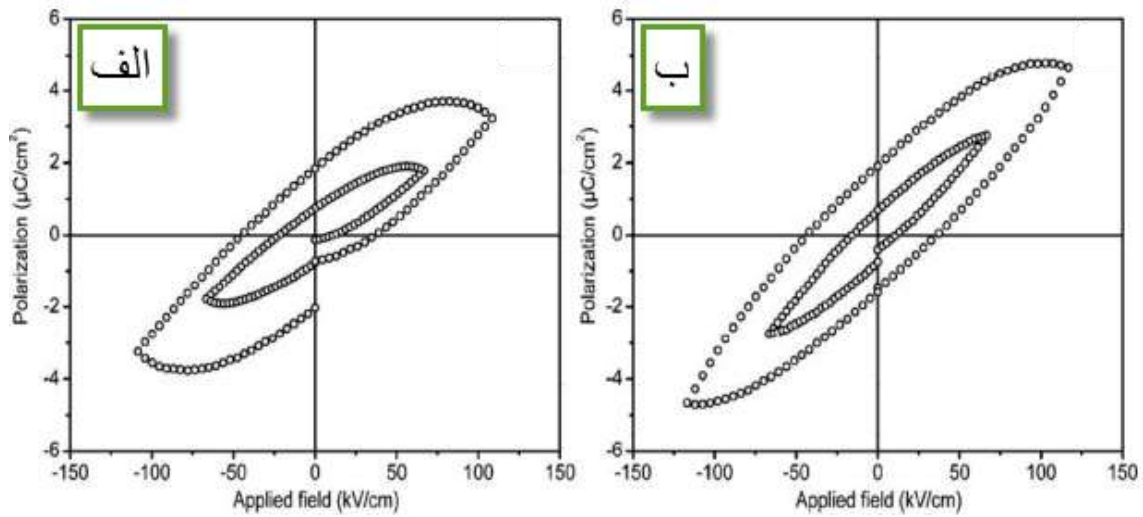
تصاویر ثبت شده توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (شکل ۳-۲۳) نیز به خوبی نشان می‌دهد که نمونه‌های بازپخت شده دارای سطح متراکم و پیوسته‌ای می‌باشند و نمونه بازپخت شده در 600°C دارای زبری سطح و اندازه دانه بزرگتری می‌باشد.

به منظور بررسی خواص الکتریکی نمونه‌ها حلقه پسماند الکتریکی آن‌ها اندازه‌گیری شد. با استفاده از منحنی‌های پسماند قطبش باقیمانده P_r برای نمونه بازپخت شده 500°C و 600°C درجه سانتیگراد بترتیب 2 و $1/76 \mu\text{C} / \text{cm}^2$ بدست آمد. مقایسه حلقه‌های پسماند نشان داد که برای نمونه بازپخت شده در دمای 600°C درجه سانتیگراد مقدار قطبش اشباع بیشتر است.



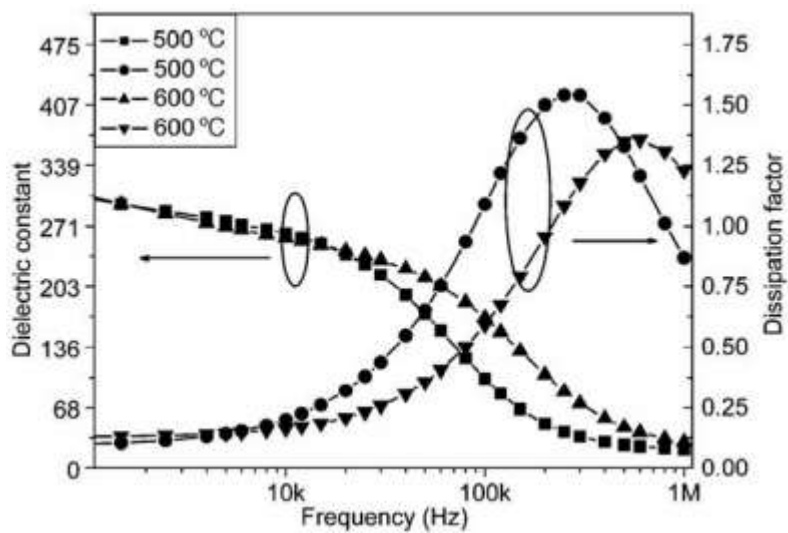
شکل ۲-۲۳: تصاویر AFM ثبت شده برای نمونه‌های بازپخت شده در دمای (الف) ۵۰۰ (ب) ۶۰۰ درجه سانتیگراد [۴۱].

ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک دو نمونه نیز در بازه فرکانسی $500\text{HZ} - 1\text{MHZ}$ اندازه‌گیری شد. نتایج این اندازه‌گیری نشان داد که با افزایش فرکانس ثابت دی‌الکتریک برای هر دو نمونه کاهش می‌یابد و نمونه بازپخت شده در دمای 500°C مقداری کمتر از نمونه دیگر می‌باشد. در طیف اتلاف نمونه بازپخت شده در دمای 500°C یک قله با بزرگی $1/54$ در فرکانس 250 KHZ و در طیف اتلاف نمونه بازپخت شده در دمای 600°C قله‌ای با بزرگی $1/36$ در فرکانس 600 KHZ مشاهده می‌شود (شکل‌های ۳-۲۴ و ۳-۲۵).



شکل ۲-۲۴: حلقه‌های پسماند الکتریکی نمونه‌های فریت بیسموت بازیخت شده در دمای (الف) 500°C (ب) 600°C

[۴۱]



شکل ۲-۲۵: منحنی اتلاف و ثابت دی‌الکتریک نمونه‌های فریت بیسموت بازیخت شده در دماهای 500°C و 600°C درجه

سانتیگراد [۴۱]

فصل سوم

دستگاه‌ها و ابزارهای اندازه‌گیری

۳-۱ مقدمه

برای بررسی دقیق هر ماده نیاز به ابزار دقیق برای مطالعه خواص فیزیکی و شیمیایی آن است. در این فصل به معرفی ابزارهای اندازه‌گیری استفاده شده در این پایان‌نامه به منظور مشخصه‌یابی خواص ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی پودرهای فریت بیسموت سنتز شده، شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان^۱ (FESEM)، پراش پرتو ایکس^۲ (XRD)، طیف نگاری نوری^۳ (UV-Vis)، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی^۴ (VSM) و همچنین بقیه ابزار و دستگاه‌های استفاده شده، پرداخته شده است.

۳-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM)

در این پایان‌نامه از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) موجود در دانشگاه تهران (شکل ۳-۱) استفاده شد. اساس کار دستگاه میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی اثر میدانی مبتنی بر پدیده تونل زنی با اعمال یک میدان قوی می‌باشد. هرچه قدر که میدان اعمالی قوی‌تر باشد امکان شار الکترونی بالاتر خواهد رفت و در نتیجه احتمال تونل‌زنی الکترون با توجه به کاهش سد پتانسیل نیز افزایش خواهد یافت. معمولاً برای به دست آوردن بهره بزرگتر 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 مناسبی تولید کرد. بر اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون‌های ثانویه

¹ Field Emission Scanning Electron Microscope

² X-Ray Diffraction

³ UV-Vis Spectroscopy

⁴ Vibrating Sample magnetometer

تولید می‌شوند. این پرتو الکترون‌های ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می‌شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا ریخت شناسی سطح نمونه هستند [۴۲].



شکل ۳-۱: (الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM, Hitachi S-4160) بکار گرفته شده در دانشگاه تهران. (ب) تصویر شماتیک از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه.

به منظور بررسی مواد نارسانا معمولاً سطح نمونه را با لایه‌ای از کربن، طلا یا آلیاژ طلا به خاطر ایجاد اتصال الکتریکی خوب بین نمونه و دستگاه، پوشش می‌دهند. برای نمونه‌هایی پودری ابتدا آن‌ها بر روی یک لایه نازک رسانا قرار قرار می‌دهند و سپس وارد محفظه مربوطه می‌کنند.

۳-۳ پراش اشعه ایکس (XRD)

طیف پراش اشعه ایکس یکی از راه‌های مطالعه نوع آرایش اتم‌ها در یک بلور می‌باشد که نخستین بار توسط لاهه، براگ و ویلیام هنری به کار گرفته شد. پرتو X در طیف الکترومغناطیس از نظر طول موجی در محدوده بین پرتو γ و فرابنفش قرار دارد. با استفاده از این دستگاه اطلاعاتی در خصوص ساختار، جنس ماده و نیز تعیین فازهای بلوری تشکیل شده را می‌توان به دست آورد. الگوی پراشیده از هر نمونه متفاوت از دیگر مواد می‌باشد و همانند اثر انگشت کاملاً منحصر به فرد خواهد بود.

با استفاده از پایگاه اطلاعاتی موسوم به JCPDS¹ که الگوی پراش تقریباً ۷۵۰۰۰ ماده در آن ثبت شده است می‌توان به شناسایی دقیق ترکیبات و عناصر مختلف پرداخت. خواص الکتریکی و اپتیکی و مغناطیسی مواد تا حد زیادی تحت تأثیر طبیعت بلوری مواد قرار می‌گیرند.

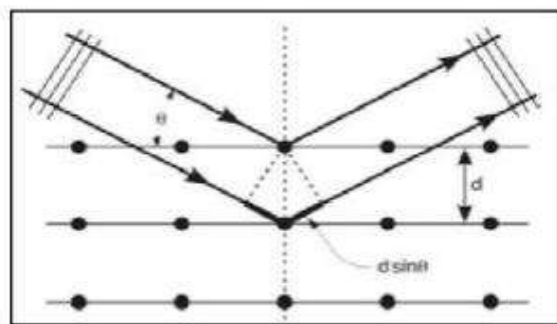
این روش بر پایه خواص طول موجی اشعه X استوار است. هر شبکه بلوری متشکل از دسته صفحات منظم و موازی است. زمانی که یک پرتو ورودی به سمت خانواده‌ای از صفحات تابیده شود به ازای مقادیر مختلف زوایای تابیده شده، بازتاب‌های مختلف اتفاق خواهد افتاد. اتم‌ها در یک بلور در فاصله کمی حدود چند انگستروم از یکدیگر قرار گرفته‌اند به طوری که این آرایش منظم اتم‌ها در همه بلور تکرار می‌شود. هر دسته از صفحات توسط اندیس‌هایی موسوم به اندیس میلر (hkl) شناخته می‌شوند. پرتوهای تابیده شده از این صفحات با توجه به زاویه پرتو ورودی تداخل سازنده یا ویرانگر را ممکن می‌سازند.

در حالت تداخل سازنده شکل (۲-۳) با استفاده از فرمول براگ، رابطه (۱-۳) می‌توان فاصله صفحات بلوری را به دست آورد.

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

که در این رابطه d_{hkl} فاصله‌ی بین صفحات موازی و متوالی در راستای (hkl)، λ طول موج پرتوهای فرودی، n مرتبه پراش (عدد صحیح) و θ زاویه‌ی براگ است.

¹ Joint Committee of Powder Diffraction Society



شکل ۳-۲: طرح واره‌ای از نحوه‌ی فرود پرتو ایکس و بازتاب آن از صفحات بلوری در یک ماده مبتنی بر مدل پراش براگ.

شکل ۳-۳ دستگاه *XRD* مورد استفاده در دانشگاه دامغان را نشان می‌دهد. پودرهای مورد بررسی در محل مورد نظر قرار می‌گیرد و پرتویی با خط تابش $\text{CuK}\alpha$ برابر با طول موج 1.5406 \AA به سطح نمونه فرود می‌آید. پرتو فرودی می‌تواند در محدوده زاویه‌ای ($2\theta = 10^\circ - 80^\circ$) سطح نمونه را جاروب کند.



شکل ۳-۳: الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان. ب) محل قرار گرفتن نمونه.

به کمک داده‌های تجربی استخراج شده از طیف پراش یک نمونه شامل زاویه پراش براگ (θ) و تمام پهنا در نیم بیشینه (β) و به کمک روابط مختلف می‌توان اطلاعات بسیار باارزشی را از خواص ساختاری ماده مورد نظر به دست آورد.

از جمله اطلاعات ارزشمندی که توسط این آنالیز می‌توان بدست آورد عبارتند از اندازه بلورک، کرنش، چگالی دررفتگی‌ها و ثابت‌های شبکه بلوری که در ادامه به اختصار به آن‌ها اشاره شده است.

(الف) متوسط ابعاد بلورک‌ها (D) می‌تواند با استفاده از فرمول شرر (۲-۳) محاسبه شود که در آن λ طول موج پرتو ایکس و β بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه ($FWHM$)^۱ و θ زاویه پراش براگ است [۴۳].

$$D = \frac{(0.9\lambda)}{(\beta \cos\theta)} \quad (۲-۳)$$

(ب) کرنش (ε) که از بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه قله‌های متعلق به طیف (XRD) نمونه‌ها به دست می‌آید با رابطه‌ی (۳-۳) داده می‌شود [۴۳].

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

(ج) چگالی دررفتگی‌ها (δ) که به عنوان طول خطوط دررفتگی‌ها بر واحد حجم بلور تعریف می‌شود از رابطه (۴-۳) به دست می‌آید که در آن D ، ابعاد بلورک نمونه است.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (۴-۳)$$

(د) ثابت‌های شبکه بلوری برای ساختار شش‌گوشی نیز توسط رابطه (۵-۳) محاسبه می‌شود که در این رابطه h, k, l اندیس میلر صفحات و d فاصله صفحات هم خانواده و a, c ثابت‌های شبکه می‌باشد [۴۴].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (۵-۳)$$

¹ Full Width at Half Maximum.

۳-۴ مشخصه یابی اپتیکی (طیف نگاری عبوری-جذبی)

۳-۴-۱ طیف نگاری فرابنفش - مرئی - فروسرخ نزدیک (UV-Vis-NIR)^۱

جهت اندازه گیری طیف عبور و جذب یک نمونه می توان از طیف سنج نوری استفاده کرد (شکل ۳-۴). به منظور بررسی این خواص پودرهای تهیه شده در یک حلال مناسب پخش می شوند سپس در این دستگاه قرار می گیرند. این دستگاه شامل دو جایگاه می باشد که در یک جایگاه نمونه تهیه شده (پودر) و در جایگاه دیگر حلالی که پودرها را در آن پخش کرده ایم قرار میگیرد. به کمک این دستگاه می توان در گستره طول موجی $300-1100\text{ nm}$ با گامهای ۱ نانومتر طیف عبور و جذب نمونه را اندازه گیری کرد.



شکل ۳-۴: (الف) دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل *Shimadzu (UV -Vis, 1800)* مسقر در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود (ب). جایگاه های قرارگیری نمونه های آزمایشی و مرجع برای تعیین ضرایب عبوری و جذبی.

با استفاده از داده های طیف عبور و جذب نمونه ها می توان برخی خصوصیات فیزیکی ماده از قبیل گاف نواری ماده را محاسبه کرد. برای محاسبه گاف نواری باید ابتدا ضریب جذب نمونه ها را با استفاده از

¹ Ultraviolet-visible-Near Infrad Red

رابطه بیر-لامبرت حساب کنیم و سپس نمودار^m(ahv) را بر حسب (hv) رسم و با برون یابی قسمت خطی منحنی گاف را حساب کنیم.

۳-۴-۲ محاسبه گاف نواری

هنگامی که فوتون به سطح یک نمونه‌ای می‌تابد با توجه به گاف نواری ماده رفتار این فوتون در برهمکنش با الکترون‌های ماده متفاوت خواهد بود. اگر انرژی فوتون فرودی (hv) مساوی یا بزرگتر از انرژی گاف نواری ماده‌ی نیمرسانا باشد، انرژی این فوتون به الکترون داده می‌شود و در نتیجه الکترون‌های نوار ظرفیت امکان برانگیختگی از نوار ظرفیت به ترازهای انرژی در نوار رسانش را خواهند داشت و در این صورت، جذب فوتون اتفاق می‌افتد. اما اگر انرژی فوتون‌های فرودی کمتر از این مقدار باشند این برانگیختگی بین نواری اتفاق نمی‌افتد و به اصلاح از ماده عبور می‌کنند. فرآیند جذب در نیمرساناها به نوع گاف نواری (مستقیم یا غیرمستقیم) ماده بستگی دارد به این صورت که اگر کمینه مقدار نوار رسانش و بیشینه مقدار نوار ظرفیت در یک نقطه (k بردار تکانه) واقع شوند در این صورت گاف نواری مستقیم خواهد بود و در غیر اینصورت گاف نواری غیر مستقیم است. برای ساختار نواری سهمی، رابطه ضریب جذب (α) با گاف نواری ماده با فرمول (۳-۶) داده می‌شود [۴۵].

$$(ahv) = A(hv - E_g)^m \quad (۳-۶)$$

در رابطه فوق A یک ثابت است و در صورتی که گاف نواری ماده مورد نظر مستقیم باشد، $m = \frac{1}{2}$ و در صورتی که گاف نواری، غیرمستقیم باشد، $m = ۲$ می‌باشد. به کمک این معادله می‌توان با رسم منحنی ^m(ahv) بر حسب (hv) و برون یابی قسمت خطی این منحنی، مقدار گاف نواری را برای نمونه مورد نظر بدست آورد.

۳-۴-۳ اثر حبس کوانتومی^۱

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

۳-۴-۴ ترازهای دهنده^۲ و گیرنده^۳ تشکیل دهنده لبه‌های نواری

در یک بلور واقعی ناکاملی‌هایی وجود دارد که ممکن است ناشی از نواقص ذاتی مانند تهی جاها و یا ناکاملی‌های غیر ذاتی (ناخالصی‌های شیمیایی) در ساختار بلوری باشند. وجود ناخالصی‌ها و ناکاملی‌ها می‌توانند سبب ایجاد ترازهای انرژی در داخل گاف نواری ماده گردند به این ترتیب که اگر عنصری الکترون اضافی نسبت به عنصر ماده میزبان داشته باشد این الکترون اضافی در نزدیکی نوار رسانش و در زیر آن تراز بنام تراز دهنده تشکیل می‌دهد. این الکترون‌های اضافی می‌تواند به تراز رسانش جابجا شده و در رسانش شرکت کند بطور عکس اگر اتم‌های آلاینده کمبود الکترون نسبت به ماده میزبان داشته باشد تراز انرژی موسوم به تراز گیرنده در بالای نوار ظرفیت ماده هدف تشکیل می‌شود. به این ترتیب یک الکترون از نوار ظرفیت برای شرکت در پیوند جابجا شده و یک حفره در نوار ظرفیت ایجاد می‌شود. این ترازها نقش ترازهای دهنده یا پذیرنده را به عهده دارند. ترازهای انرژی

¹ Quantum Confinement

² Donors level

³ Acceptors level

مربوط به آرایش پذیرنده‌ها E_a از لبه نوار ظرفیت (E_v) و تراز انرژی مربوط به آرایش دهنده‌ها E_d ، از لبه نوار رسانش (E_c) اندازه‌گیری می‌شوند.

۳-۵ دستگاه مایکروویو

در سنتز به روش مایکروویو از یک دستگاه مایکروویو مدل LG-CC-3081NR/01 با فرکانس GHZ ۲/۴۵ موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد.



شکل ۳-۵: دستگاه مایکروویو موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

این دستگاه قابلیت تنظیم پارامترهایی چون دما، زمان و توان را دارد.

۳-۶ دستگاه پرس

جهت ساختن قرص از نمونه‌های پودری از دستگاه پرس موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود شکل ۳-۶ استفاده شد. با استفاده از این دستگاه و همچنین استفاده از قالب‌های استوانه‌ای با قطر ۱۵ میلی‌متر می‌توان پودرها را بصورت قرص در آورد. قالب آماده شده در مکان مورد نظر قرار می‌گیرد و با استفاده از اهرم قرار گرفته بر روی دستگاه پرس به با اعمال فشار به قالب پودرها فشرده شده و به شکل قرص در می‌آیند.



شکل ۳-۶: دستگاه پرس موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۷ کوره الکتریکی

از کوره محفظه‌ای AZAR موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود برای خشک سازی اولیه محلول‌ها در روش سل-ژل و همچنین بازپخت پودرها و قرص‌های تهیه شده در این پایان نامه استفاده شد (شکل ۳-۷). این کوره دارای دقت ۱ درجه سانتیگراد می‌باشد و قابلیت برنامه‌ریزی با گام‌های دمایی و زمانی متفاوت را دارد همچنین این کوره قابلیت تنظیم دما تا ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد را دارد.



شکل ۳-۷: کوره محفظه‌ای (شرکت AZAR) موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۸ دستگاه کندوپاش

به منظور اندازه‌گیری خواص الکتریکی قرص‌های آماده شده، در دو طرف قرص‌ها پوششی از طلا با استفاده از دستگاه اسپاترینگ^۱ (کندوپاش) داده شد. کندوپاش کاتدی یک روش فیزیکی است که معمولاً به منظور پوشش دهی لایه‌های نازک با هدف طلا، نقره، پلاتین و غیره استفاده می‌شود. در شکل ۳-۸ نمونه‌ای از یک دستگاه کندوپاش مدل DSR1 موجود در دانشگاه شاهرود نشان داده شده است. قبل از اینکه فرایند کندوپاش صورت گیرد ابتدا سیستم به وسیله پمپ-های خلاء تا فشار 10^{-6} تور تخلیه می‌شوند، توجه شود که در این روش ماده هدف به عنوان کاتد به ولتاژ منفی در حدود چند کیلوولت متصل می‌شود و در طرف دیگر زیر لایه به عنوان آنود در سیستم قرار می‌گیرد. در مرحله بعدی یون‌های مربوط به گاز بی‌اثر (مانند آرگون) توسط میدان الکتریکی شتاب پیدا کرده و به هدف برخورد می‌کنند. این برخوردها باعث کنده شدن اتم‌های هدف از سطح می‌شود و در نهایت این اتم‌های پراکنده شده بر روی سطح زیرلایه، رسوب گذاری می‌شوند. از جمله پارامترهای مهم و اثر گذار در لایه‌نشانی به روش اسپاترینگ می‌توان به فشار محفظه، ولتاژ و جریان عبوری، نوع گاز پمپاژ شده به محفظه، شرایط سطحی نمونه‌ها و فاصله میان هدف و نمونه اشاره کرد.



شکل ۳-۸: دستگاه کندوپاش موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

¹ Sputtering

۳-۹- دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)

به منظور بررسی خواص مغناطیسی یک نمونه از جمله حلقه پسماند مغناطیسی که حاوی اطلاعاتی چون میدان وادارندگی، مغناطش اشباع و مغناطیش باقیمانده برای یک ماده می‌باشد، می‌توان از یک دستگاه *VSM* استفاده کرد. این دستگاه رفتار مغناطیسی مواد مختلف از جمله دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس و فری مغناطیس را در شرایط مختلف دمایی و میدانی در شکل‌های مختلف پودر، جامد، لایه نازک، تک بلور، مایع را اندازه‌گیری می‌کند.



شکل ۳-۹: نمونه‌ای از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی مستقر در دانشگاه کاشان.

در شکل ۳-۹ دستگاه‌های مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی واقع در دانشگاه کاشان را نشان می‌دهد. مغناطیس‌سنج‌ها براساس میزان فرکانس جریان‌های عبوری از آنها شامل سیستم‌های مغناطیس‌سنج مختلف می‌باشند، که اساس اندازه‌گیری آنها مشابه است. برخی از سیستم‌های مغناطیس‌سنج عبارتند از: مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (*VSM*)، مغناطیس‌سنج نمونه چرخان (*RSM*) و مغناطیس‌سنج گرادیان نیروی متناوب (*AGFM*). نحوه اندازه‌گیری در دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی بر اساس قانون القای فارادی بنا نهاده شده است. این قانون بیان می‌کند که هرگاه شار گذرنده از یک مدار بسته به هر نحوی تغییر کند این تغییرات باعث القای یک نیرو محرکه القایی خواهد شد که متناسب با آهنگ تغییرات شار بر حسب زمان می‌باشد. با اندازه‌گیری میدان الکتریکی القا شده، می‌توان چگونگی تغییرات میدان مغناطیسی نمونه را بدست

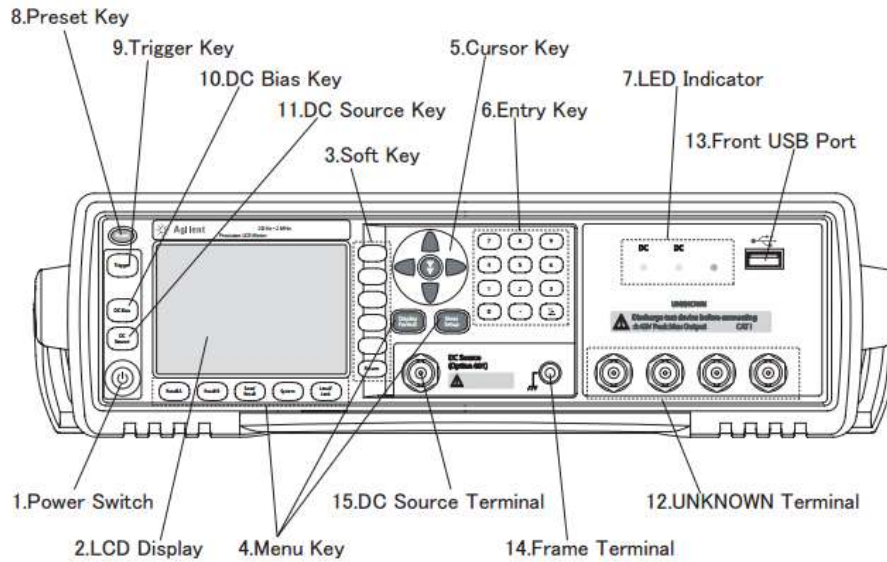
آورد. هنگامی که نمونه در میدان مغناطیسی قرار می‌گیرد گشتاورهای مغناطیسی نمونه در جهت میدان قرار می‌گیرند و ماده مغناطیده می‌شود، مشخصاً هرچه اندازه میدان مغناطیسی اعمالی بزرگتر باشد گشتاورها و حوزه‌های مغناطیسی ماده هم جهت‌تر شده و ماده بیشتر مغناطیده خواهد شد. گشتاور مغناطیسی نمونه، یک میدان مغناطیسی را در اطراف نمونه القا می‌کند. با ارتعاش نمونه به بالا و پایین، میدان مغناطیسی القایی با زمان تغییر خواهد کرد و تغییرات آن را می‌توان با جریان القا شده در یک مجموعه سیم‌پیچ‌های تعبیه شده در پیرامون آن مشاهده کرد. این جریان القایی با مغناطش در نمونه متناسب می‌باشد به طوری که مغناطش قوی‌تر جریان القایی بزرگتری را ایجاد می‌کند. جریان القایی تقویت می‌شود و به کامپیوتری که به مجموعه متصل است، برای نمایش منتقل می‌شود. با کمک نرم‌افزار طراحی شده مناسب می‌توان نتایج بدست آمده را کنترل نمود و نوع فاز مغناطیسی ماده مورد نظر را می‌توان با رسم حلقه پسماند مغناطیسی ماده و مشاهده رفتار مغناطش ماده بر حسب میدان مغناطیسی اعمالی تعیین نمود.

۳-۱۰ دستگاه LCR^۱ متر پیشرفته

با توجه به اینکه ظرفیت نمونه‌های تهیه شده کمتر از مرتبه‌های میکرو و نانو می‌باشد بنابراین اندازه گیری این پارامترها نیاز به دستگاه دقیق تر از اهم مترهای معمولی است. با استفاده از دستگاه LCR متر پیشرفته مدل E4980A واقع در پژوهشگاه مواد و انرژی می‌توان به اندازه‌گیری ظرفیت، امپدانس، مقاومت، القائیدگی، و دیگر پارامترهای مهم در حوزه دی‌الکتریک و نیمه هادی‌ها پرداخت. این دستگاه قادر به اندازه‌گیری در بازه فرکانسی ۲۰MHz-۲۰Hz می‌باشد. قسمت‌های مختلف دستگاه در شکل نشان داده شده است. به منظور بررسی خواص دی‌الکتریک نمونه‌های تهیه شده از پودرهای فریت بیسموت و همچنین با کمک دستگاه پرس نمونه‌ها ابتدا به صورت قرص تحت فشار ۵ Ton (۵ تن) درآمدند و سپس پوششی از طلا به منظور ایجاد اتصالات صفحات خازنی روی قرص‌ها، توسط

^۱ Inductance, Capacitance, resistance

دستگاه اسپاترینگ و به ضخامت 200 nm داده شد. سپس این نمونه‌ها بین دو صفحه رسانا، که به دستگاه LCR متر متصل است قرا می‌گیرد و بدین ترتیب ظرفیت و اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها بر حسب فرکانس اندازه‌گیری می‌شوند.



شکل ۳-۱۰: دستگاه LCR متر پیشرفته، مستقر در پژوهشگاه مواد و انرژی.

فصل چهارم

روش‌های تهیه نمونه‌ها، مشخصه‌یابی نمونه‌ها، نتایج و

بحث

۴-۱ مقدمه

در این فصل روش و آنالیز پودرهای فریت بیسموت، مشخصه‌یابی‌های انجام شده و نتایج حاصل از آن-ها ارائه و مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها توسط طیف سنج نوری در محدوده مرئی *Vis* و فرابنفش *UV* مدل Shimadzo- 1800 در بازه طول موجی (nm) ۱۱۰۰-۳۰۰ نانومتر انجام گردید. برای بررسی خواص مغناطیسی از یک مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی *VSM* و برای بررسی خواص ساختاری از یک دستگاه پراش پرتو ایکس *XRD* مدل *Bruker - AXS* استفاده شد. مورفولوژی سطح نمونه‌ها توسط یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان *FESEM* و ثابت‌های دی‌الکتریک و اتلاف نمونه‌ها با استفاده از یک دستگاه *LCR* متر در بازه فرکانسی ۱۰ KHZ- ۲۰ Hz بررسی و اندازه‌گیری شدند.

۴-۲ روش‌های سنتز نمونه‌ها

در این پایان نامه ابتدا نانو پودرهای فریت بیسموت به روش سل-ژل و به کمک دو حلال متفاوت اتانول و اتیلن گلیکول سنتز شدند، لیکن پس از مشاهده مشخصه‌یابی آن‌ها نتایج بدست آمده نشان دادند که کیفیت نمونه‌ها بسیار پایین می‌باشد لذا در ادامه کار با استفاده از روش مایکروویو نانو پودرهای فریت بیسموت تهیه شدند. در این فصل به هر یک از این روش‌ها به اختصار اشاره می‌کنیم.

۴-۲-۱ مواد اولیه

در تهیه پودرهای فریت بیسموت به روش سل-ژل از نیترات بیسموت و آهن به عنوان منبع کاتیون، از اتیلن گلیکول و اتانول به عنوان حلال و از اسید استیک و اسید نیتریک به عنوان سوخت استفاده شد. در روش مایکروویو نیز علاوه بر نیترات‌های اشاره شده از آب سه بار تقطیر شده به عنوان حلال و اسید اوره و اسید نیتریک به عنوان سوخت نیز استفاده گردید. مشخصات مواد استفاده شده در جدول ۴-۱ آمده است. تمامی این مواد ساخت شرکت مرک آلمان و دارای خلوص بالای ۹۹٪ بودند.

جدول ۴-۱: لیست مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار.

نام ماده	ترکیب شیمیایی	جرم مولی (g/mol)
نیترات بیسموت	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	۴۸۵
نیترات آهن	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	۴۰۴
اسید اوره	$CO(NH_2)_2$	۶۰/۰۶
اسید نیتریک	HNO_3	۶۳/۰۱
آمونیاک	NH_3	۱۷/۰۳۱
اسید استیک	CH_3COOH	۶۰/۰۵

۲-۲-۴ تهیه چسب پلی ویلن الکل (PVA)

برای تهیه این چسب ابتدا مقدار لازم از پلی ویلن الکل را در آب مقطر حل شد و سپس در دمای مناسب تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. مقدار کمی پلی ویلن الکل به آب مقطر اضافه گردید. پس از اینکه PVA بطور کامل حل شد به مدت تقریبی ۱۰ ساعت صبر می‌کنیم که مخلوط حاصل چسبندگی لازم را پیدا کند.

۳-۲-۴ تهیه پودر فریت بیسموت به روش سل-ژل با حلال اتانول

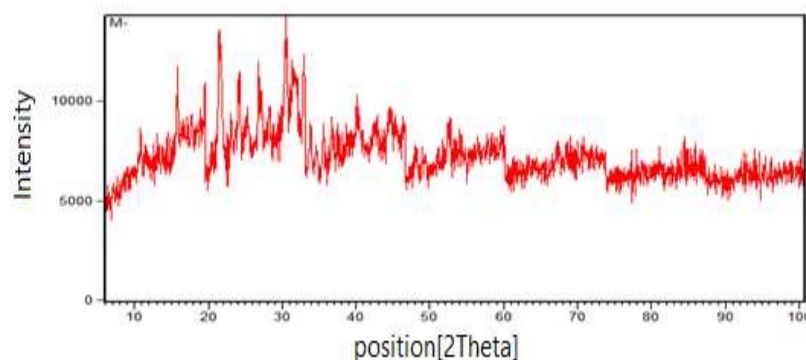
در این روش برای تهیه پودر فریت بیسموت ابتدا ۰/۰۲ مول از نیترات بیسموت ۵ آب به $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ به اضافه ۰/۰۲ مول نیترات آهن ۹ آب به $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ در ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول حل شد و محلول به مدت ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی و در دمای محیط قرار گرفت. سپس اسید نیتریک رقیق شده با آب مقطر به نسبت ۱/۵ تهیه شد. مقدار ۱۵ میلی‌لیتر از اسید رقیق شده در

۱۰۰ میلی لیتر از محلول به صورت قطره-قطره اضافه گردید. پس از اینکه سل شفاف و زرد رنگ آماده شد به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفت. سپس عملیات خشک‌سازی در دمای 60°C ، به مدت ۴۸ ساعت انجام شد تا ژل مناسب شکل بگیرد. سرانجام پودرهای خشک شده در دمای 600°C بازپخت و سپس آسیاب شدند.

۴-۲-۴ مطالعه خواص ساختاری پودرهای تهیه شده به روش سل-ژل با حلال

اتانول

یک الگوی پراش اشعه ایکس نوعی مربوط به نمونه تهیه شده به روش سل-ژل در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود این نمونه دارای کیفیت ساختاری مناسب نمی‌باشد. قله‌های مربوط به فاز فریت بیسموت برای این نمونه تشکیل نشده و نمونه‌ها آمورف می‌باشند.



شکل ۴-۱: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه تهیه شده با حلال اتانول به روش سل-ژل.

۴-۲-۵ تهیه پودرهای فریت بیسموت به روش سل-ژل با حلال اتیلن گلیکول

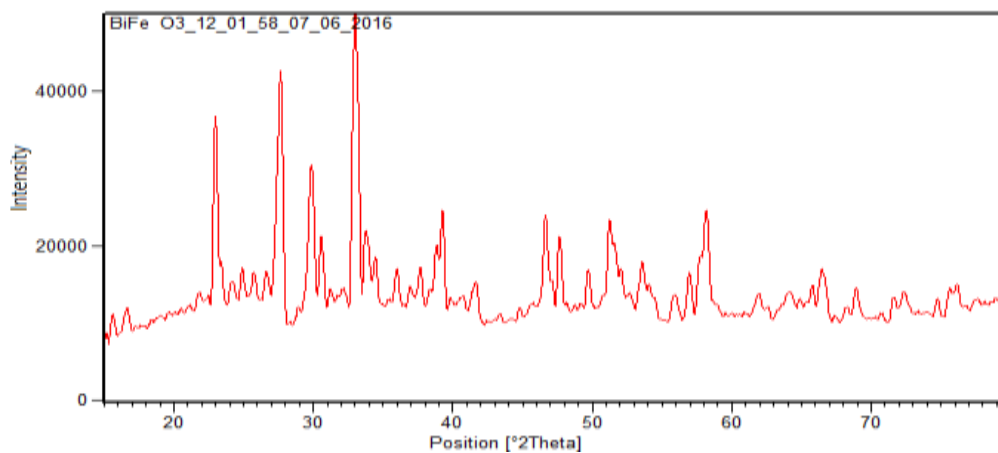
در این روش از نیترات‌های بیسموت ۵ آبه و آهن ۹ آبه و همچنین حلال اتیلن گلیکول و اتانول آمین جهت تنظیم pH محلول استفاده گردید. پس از انحلال کامل نیترات‌ها در ۵۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول مقدار ۱۰ میلی لیتر از استیک اسید و ۰/۱ میلی لیتر اتانول آمین نیز به محلول اضافه شد و در دمای

اتاق به مدت ۶۰ دقیقه تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. سل نهایی در دمای 120°C قرار گرفت تا تبدیل به ژل شود و در نهایت برای تهیه پودرها در دمای 600°C بازپخت شدند.

۴-۲-۶ مطالعه خواص ساختاری پودرهای تهیه شده به روش سل-ژل با حلال

اتیلن گلیکول

الگوی پراش اشعه ایکس یک نمونه نوعی به این روش در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. قله مربوط به فاز خالص Bi Fe O_3 مشاهده نمی‌شود. اکثر قله‌ها مربوط به فازهای ناخالصی مانند $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$ (کارت استاندارد ۰۰-۰۴۲-۰۲۴۱)، $\text{Bi}_{3.43}\text{Fe}_{0.57}\text{O}_6$ (کارت استاندارد ۰۰-۰۴۳-۰۱۸۴) و $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ (کارت استاندارد ۰۰-۰۴۲-۰۱۸۱) می‌باشند. با توجه به کیفیت ساختاری پایین نمونه‌ها در ادامه اینکار ترجیح داده شد که از روش میکروویو برای سنتز نمونه‌ها استفاده شود.



شکل ۴-۲: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه تهیه شده با حلال اتیلن گلیکول با روش سل-ژل.

۴-۲-۷ تهیه نمونه‌ها به روش میکروویو

در سنتز به روش میکروویو ابتدا نیترات بیسموت در آب سه بار تقطیر حل شد که در نتیجه آن رنگ محلول به سفید مایل به شیری تبدیل گردید، سپس نیترات آهن با نسبت مولی ۱/۱ با نیترات بیسموت به محلول اضافه شد که منجر به تغییر رنگ محلول نیز گردید. به منظور حلالیت بیشتر

نیترات در آب مقطر، مقداری از اسید نیتریک به صورت قطره به قطره به محلول اضافه شد. در تمامی این مراحل محلول مورد نظر تحت همزن مغناطیسی با دور معمولی ۵۰۰ دور بر دقیقه و در دمای °C ۶۵ هم زده شد. همچنین برای کنترل pH نمونه‌ها از محلول آمونیاک استفاده شد. پس از دو ساعت هم خوردن محلول در دمای °C ۶۵ به محلول اسید اوره به عنوان سوخت اضافه شد و تا حل شدن کامل این محلول با همزن مغناطیسی هم خورد. محصول نهایی را به مدت ۲۰ دقیقه در مایکروویو که توان آن روی ۷۲۰ وات تنظیم شد قرار دادیم. در ابتدا محلول شروع به جوشیدن کرده و حلال آن تبخیر و در نهایت احتراق صورت گرفت. محصول نهایی به صورت پودرهای سوخته و پف کرده و به رنگ تیره بجا ماند. این پودر در بوته قرار داده شد و پس از آسیاب کردن به منظور حذف فازهای ناخالصی در دمای بالا بازپخت شد. برای بازپخت نمونه‌ها از یک کوره الکتریکی محفظه‌ای موجود در آزمایشگاه نانو، دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد.

۳-۴ بررسی اثر دمای بازپخت و تغییر غلظت بر روی خواص فیزیکی نمونه‌های

تهیه شده فریت بیسموت به روش مایکروویو

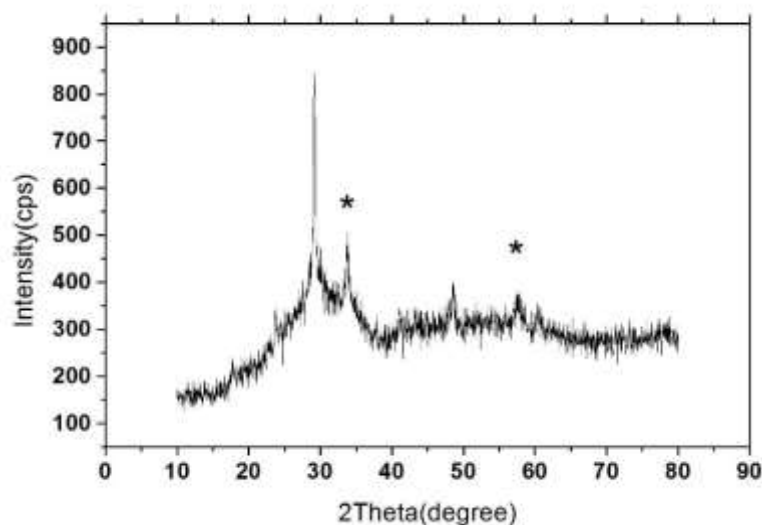
برای تهیه پودرهای فریت بیسموت به روش مایکروویو از محلول ۲۰۰ سی‌سی آب مقطر و نیترات بیسموت ۰/۰۰۳، ۰/۰۰۴ و ۰/۰۰۶ مول استفاده شد. پودرهای تهیه شده پس از آسیاب شدن در سه دمای متفاوت ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد بازپخت شدند، سپس خواص ساختاری نمونه‌ها با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)، خواص مغناطیسی توسط دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)، ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها توسط دستگاه (FESEM) و مشخصات اپتیکی نمونه‌ها توسط طیف سنج نوری و خواص دی‌الکتریک توسط دستگاه LCR متر مورد مطالعه قرار گرفت. مشخصات نمونه‌های تهیه شده در جدول ۴-۲ آمده است.

جدول ۴-۲: مشخصات نمونه‌های فریت بیسموت مطالعه شده.

نام نمونه	دمای بازپخت (°C)	غلظت نیترات‌ها(مول)
R ₁ ,R ₂ ,R ₃	۵۰۰،۶۰۰،۷۰۰	۰/۰۰۳
P ₁ ,P ₂ ,P ₃	۵۰۰،۶۰۰،۷۰۰	۰/۰۰۴
S ₁ ,S ₂ ,S ₃	۵۰۰،۶۰۰،۷۰۰	۰/۰۰۶

۴-۳-۱ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه بدون بازپخت فریت بیسموت تهیه شده با استفاده از نیترات بیسموت با غلظت ۰/۰۰۳ مول نیز در شکل ۴-۳ نشان داده شده است. در الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه قله‌های پراش مربوط به فاز خالص فریت بیسموت Bi_2FeO_3 مشاهده نشده و قله‌های واقع در زوایای $33/89^\circ$ و $57/85^\circ$ درجه مربوط به تشکیل فاز ثانویه Bi_2FeO_9 (با شماره کارت استاندارد ۰۰-۲۵-۰۰۹۰) می‌باشند. در شکل ۴-۴ الگوی‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های بازپخت شده فریت بیسموت در دماهای ۵۰۰ و ۶۰۰ ۷۰۰ درجه سانتیگراد (R_3, R_2, R_1) نشان داده شده است. طرح‌های پراش اشعه ایکس این نمونه‌ها نشانگر تشکیل فاز خالص فریت بوده که البته چند قله مربوط به تشکیل فازهای ثانویه فریت بیسموت نیز در این طرح‌ها قابل مشاهده هستند. همانطور که در شکل ۴-۴ دیده می‌شود فاز خالص فریت بیسموت (با شماره کارت استاندارد ۰۰-۰۸۶-۱۵۱۸) در فاز رمبوهدرال با گروه فضایی $R3c$ شکل گرفته است. همچنین فاز ثانویه $Bi_{25}FeO_{40}$ (با شماره کارت استاندارد ۰۰-۰۴۶-۰۴۱۶) نیز رشد یافته است.



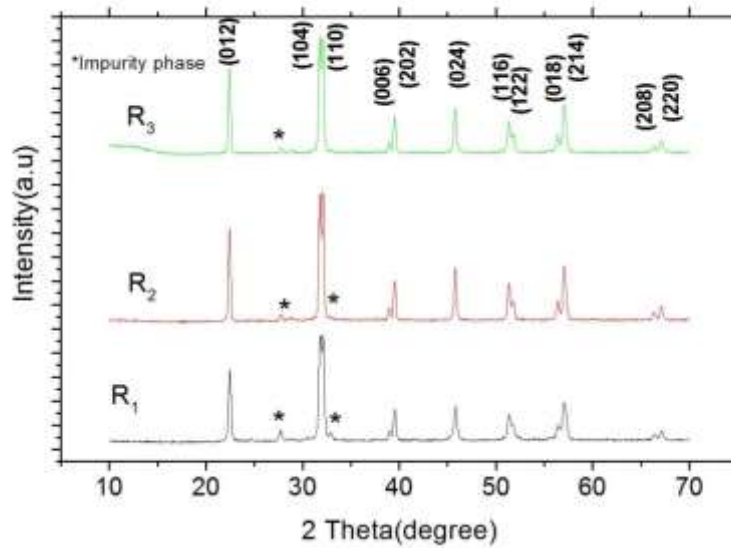
شکل ۴-۳: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه فریت بیسموت بدون بازپخت.

با استفاده از برازش الگوی‌های پراش نمونه‌ها با کمک نرم افزار اورجین^۱ مشخص شد که برای این نمونه‌ها با افزایش دمای بازپخت تا ۷۰۰°C فازهای ناخالص فریت بیسموت کمتر شده و در نتیجه خلوص نمونه‌ها افزایش یافته است. [۴۶].

مقادیر ثابت شبکه، درصد خلوص فاز و متوسط اندازه بلورک با استفاده از رابطه دبای-شرر برای هر سه نمونه R_1, R_2, R_3 محاسبه و در جدول ۴-۳ گزارش شده است. همانطور که مشاهده می‌شود مقادیر ثابت‌های شبکه (a,c) برای این نمونه تغییر محسوسی نداشته، لیکن اندازه بلورک‌ها با افزایش دمای بازپخت افزایش یافته است [۳۹]. درصد خلوص فازهای خالص و ثانویه نیز توسط رابطه ۴-۱ با استفاده از سطح زیر منحنی طیف پراش پرتو ایکس محاسبه شد که در این رابطه A_i سطح زیر منحنی قله-های فاز خالص یا ثانویه و A_{Tot} سطح کل می‌باشد.

$$\text{درصد فاز} = \frac{\sum_i A_i}{A_{Tot}} \quad \text{رابطه ۴-۱}$$

¹ Origin



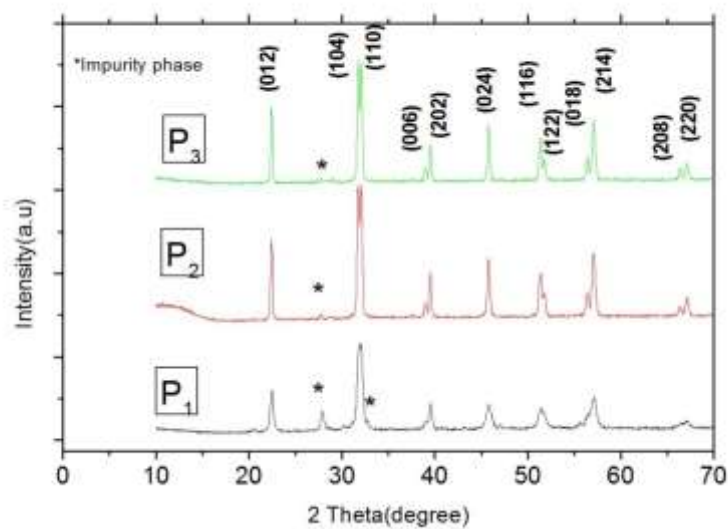
شکل ۴-۴: الگوی‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های تهیه شده با نیترات بیسموت ۰/۰۰۳ مول و بازیخت شده در سه دمای ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد (R_3, R_2, R_1).

جدول ۴-۳: مقادیر درصد خلوص فاز، اندازه بلورک و ثابت‌های شبکه نمونه‌های R_3, R_2, R_1 .

غلظت نیترات بیسموت (مول)	نمونه	دمای بازیخت (C°)	a(Å)	C(Å)	D(nm)	درصد خلوص
۰/۰۰۳	R_1	۵۰۰	۵/۵۷۹	۱۳/۸۳۶	۳۲/۱۵	۹۳/۳۴
	R_2	۶۰۰	۵/۵۸۸	۱۳/۸۲۴	۳۴/۹	۹۵/۲۲
	R_3	۷۰۰	۵/۵۸۴	۱۳/۸۳۱	۳۸/۴	۹۶/۹۸

درصد خلوص فاز فریت بیسموت نیز برای نمونه‌ها با استفاده از سطح زیر منحنی XRD محاسبه و در جدول گزارش شده است. مقادیر بدست آمده نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازیخت به خلوص بالاتری دست یافته‌ایم.

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های P_3, P_2, P_1 نیز در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس این نمونه‌ها نشان دادند که نمونه‌ها دارای فاز خالص فریت بیسموت $BiFeO_3$ (با شماره کارت استاندارد ۱۵۱۸-۰۸۶-۰۰) و به همراه فاز ناخالصی Bi_2O_3 (کارت استاندارد ۰۰۵۰-۰۲۷) متبلور شده‌اند. درصد فازهای خالص و همچنین مقادیر متوسط اندازه بلورک و ثابت شبکه برای این نمونه‌ها محاسبه و در جدول ۴-۴ گزارش شده‌اند.

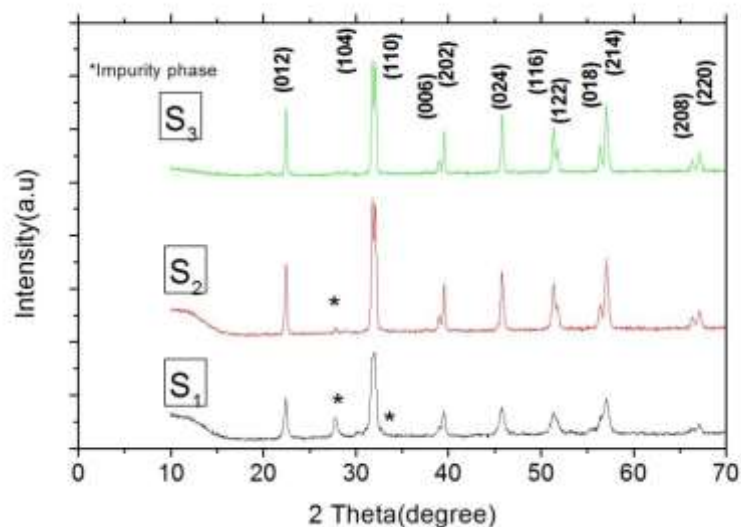


شکل ۴-۵: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های تهیه شده با نیترات بیسموت ۰/۰۰۴ مول و بازپخت شده در سه دمای ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد P_3, P_2, P_1 .

جدول ۴-۴: مقادیر درصد خلوص فاز فریت بیسموت، اندازه بلورک و ثابت‌های شبکه نمونه‌های P_3, P_2, P_1 .

درصد خلوص	D(nm)	c (Å)	a(Å)	دمای بازپخت (C°)	نمونه	غلظت نیترات بیسموت(مول)
۹۴/۷۸	۲۲/۱۵	۱۳/۸۴۱	۵/۵۷۱	۵۰۰	P_1	۰/۰۰۴
۹۵/۴۵	۲۵/۳۱۶	۱۳/۸۱۱	۵/۵۷۹	۶۰۰	P_2	
۹۶/۶۵	۳۷/۸۴	۱۳/۷۶۴	۵/۵۸۱	۷۰۰	P_3	

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های S_3, S_2, S_1 در شکل ۴-۶ نشان داده شده است. طرح پراش اشعه ایکس این نمونه‌ها نیز نشانگر بلورینه شدن آن‌ها در فاز ریموهدرال با گروه فضایی $R3c$ می‌باشد. با دقت در الگوهای پراش این نمونه‌ها مشاهده شد که مقادیر ناچیز فاز ناخالصی $Bi_2Fe_4O_9$ (کارت استاندارد ۰۰-۰۲۵-۰۰۹۰) نیز تشکیل شده است.



شکل ۴-۶: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های تهیه شده با نیترات بیسموت ۰/۰۰۶ مول و بازپخت شده در سه دمای ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد (S_3, S_2, S_1).

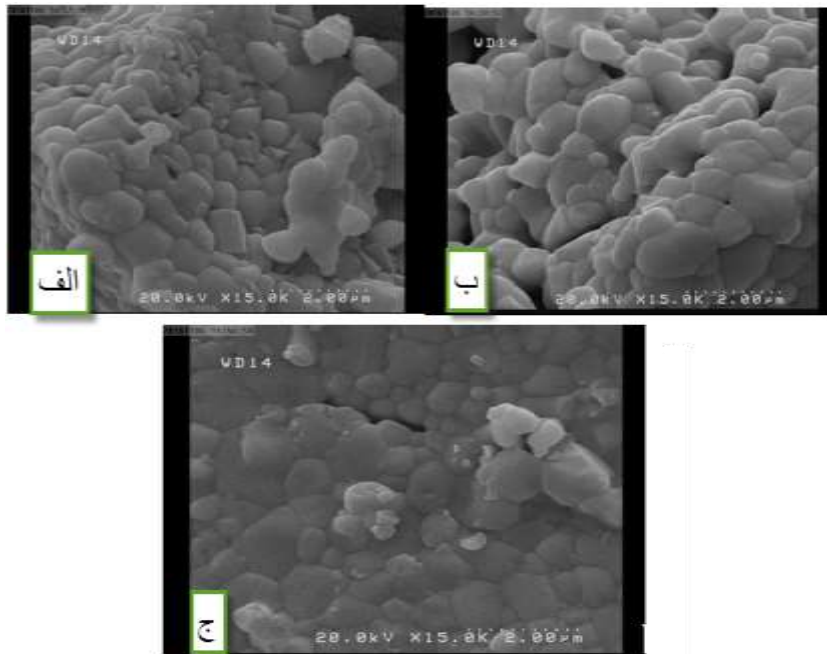
مقادیر متوسط اندازه بلورک‌ها و ثابت‌های شبکه برای این نمونه‌ها نیز در جدول ۴-۵ گزارش شده‌اند. مقادیر بدست آمده نشان می‌دهند که اندازه بلورک‌ها با افزایش دمای بازپخت افزایش یافته است. مقایسه نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که تغییر غلظت محلول نیترات بیسموت تاثیر زیادی بر اندازه بلورک نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۷۰۰ درجه ندارد. البته برای همه نمونه‌ها مشاهده می‌شود که افزایش دمای بازپخت باعث افزایش اندازه بلورک‌ها شده است. تاثیر این افزایش در نمونه‌های S_3, S_2, S_1 از سایر نمونه‌ها بیشتر است.

جدول ۴-۵: مقادیر درصد خلوص، اندازه بلورک و ثابت‌های شبکه نمونه‌های S₃, S₂, S₁.

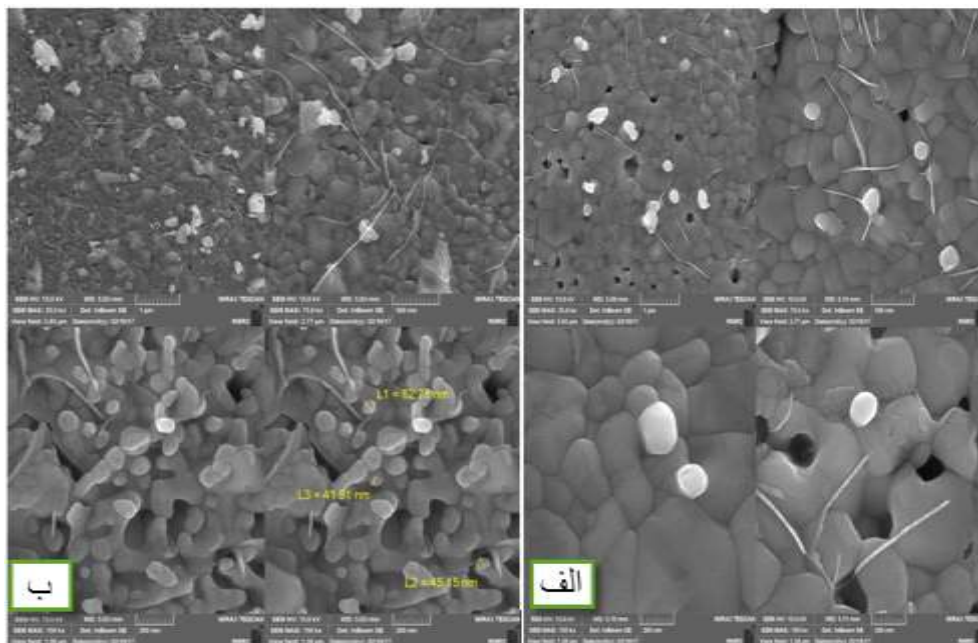
درصد خلوص	D(nm)	c(Å)	a(Å)	دمای بازپخت (°C)	نمونه	غلظت نیترات بیسموت (مول)
۹۳/۵۲	۲۰/۶۵	۱۳/۷۹۷	۵/۵۷۹	۵۰۰	S ₁	۰/۰۰۶
۹۶/۳۸	۳۳/۸۵	۱۳/۸۲۵	۵/۵۸۴	۶۰۰	S ₂	
۹۷/۸۳	۳۷/۷۴	۱۳/۸۶	۵/۵۸۷	۷۰۰	S ₃	

۴-۳-۲ مطالعه مورفولوژی سطح نمونه‌ها

تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه‌های S₃, P₃, R₃ در مقیاس ۲ μm در شکل ۴-۷ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود همه نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۷۰۰ °C، از دانه‌هایی بهم چسبیده تشکیل شده‌اند. مقایسه این تصاویر نشان می‌دهد که نمونه S₃ دارای دانه‌بندی یکنواخت‌تر و فضاهای خالی کمتر (تخلخل کمتر) است. به طور کلی نمونه S₃ دارای سطح یکپارچه‌ای نسبت به دو نمونه دیگر است. به عنوان مقایسه و بررسی تاثیر دمای بازپخت از سطح نمونه‌های S₂, S₁ نیز تصاویر FESEM ثبت و نتایج آن‌ها بترتیب در شکل‌های ۴-۸ الف و ب نمایش داده شده‌اند. در هر دو نمونه شکل‌گیری کلوخه‌ها قابل مشاهده بوده و با افزایش دما بازپخت از ۵۰۰ به ۶۰۰ درجه سانتیگراد، باعث تشکیل کلوخه‌هایی با سطح یکنواخت‌تر و با وضوح مرزدانه بیشتر شده است، همچنین رگه‌هایی پراکنده نیز در هر دو نمونه مشاهده می‌شود اما با افزایش دمای بازپخت تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد این رگه‌ها از بین رفته است (شکل ۴-۷).



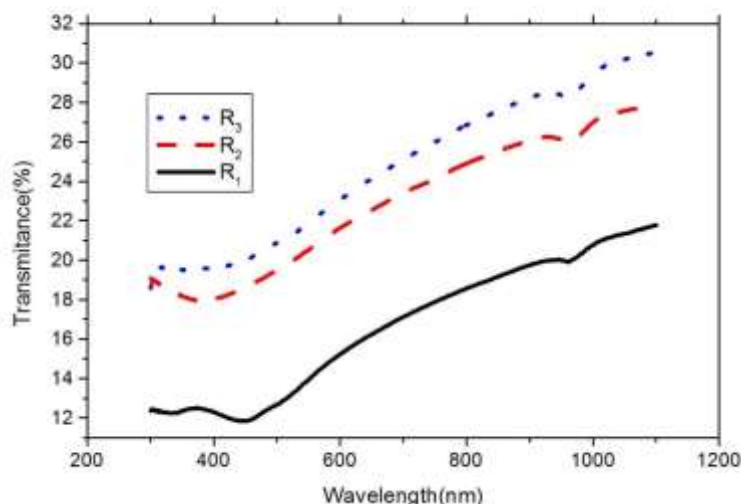
شکل ۴-۷: تصاویر FESEM نمونه‌های بازپخت شده در دمای 700°C (الف) R_3 (ب) P_3 (ج) S_3 .



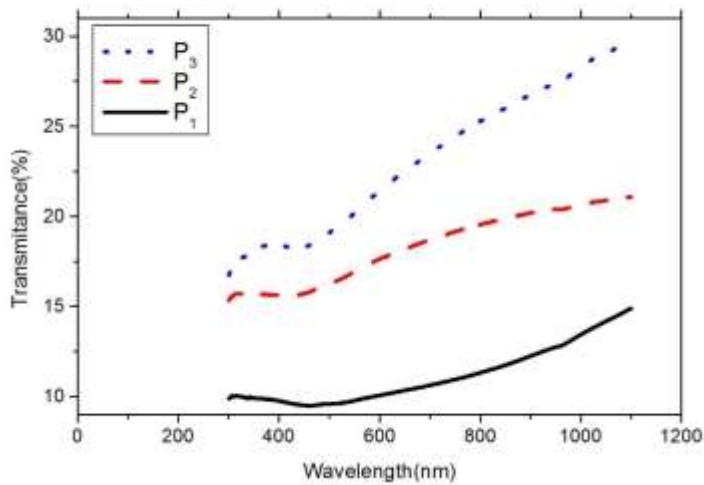
شکل ۴-۸: تصاویر FESEM نمونه‌های بازپخت شده (الف) S_2 (ب) S_1

۴-۳-۳ مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از طیف عبور و جذب اپتیکی

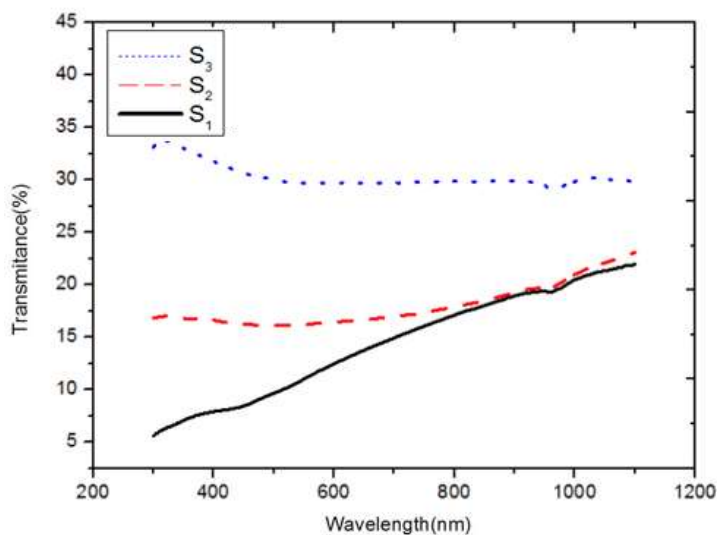
به منظور بررسی خواص اپتیکی سه نمونه با غلظت‌های متفاوت ۰/۰۰۳، ۰/۰۰۴ و ۰/۰۰۶ مول هرکدام با سه دمای بازپخت متفاوت ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد، طیف‌های عبور نمونه‌ها در ناحیه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ نانومتر توسط دستگاه طیف سنج نوری موجود در آزمایشگاه نانو دانشگاه شاهرود اندازه‌گیری شدند. برای انجام این تست ابتدا مقدار ۰/۰۱۵ گرم از پودرهای بدست آمده پس از بازپخت در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه کردیم سپس در دستگاه التراسونیک به مدت دو ساعت قرار دادیم تا به طور همگن در آب پخش شوند. نمودار طیف‌های عبور نمونه‌ها بترتیب در شکل‌های ۴-۹ و ۴-۱۰ و ۴-۱۱ نشان داده شده است. نتایج طیف‌های عبور نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت میزان عبور در تمام ناحیه اندازه‌گیری افزایش یافته است که این با نتایج حاصل از محاسبه اندازه بلورک‌ها در توافق می‌باشد. با افزایش اندازه بلورک‌ها پراکندگی از مرز دانه‌ها کاهش و در نتیجه میزان عبور نمونه‌ها افزایش می‌یابد. همچنین کاهش فازهای ثانویه و نیز نقص‌های بلوری با افزایش دمای بازپخت می‌تواند از علل دیگر افزایش میزان عبور در نمونه‌ها باشد.



شکل ۴-۹: طیف‌های عبور بر حسب طول موج برای نمونه‌های R_1 , R_2 , R_3 .



شکل ۴-۱۰: طیف‌های عبور بر حسب طول موج برای نمونه‌های P₃, P₂, P₁.



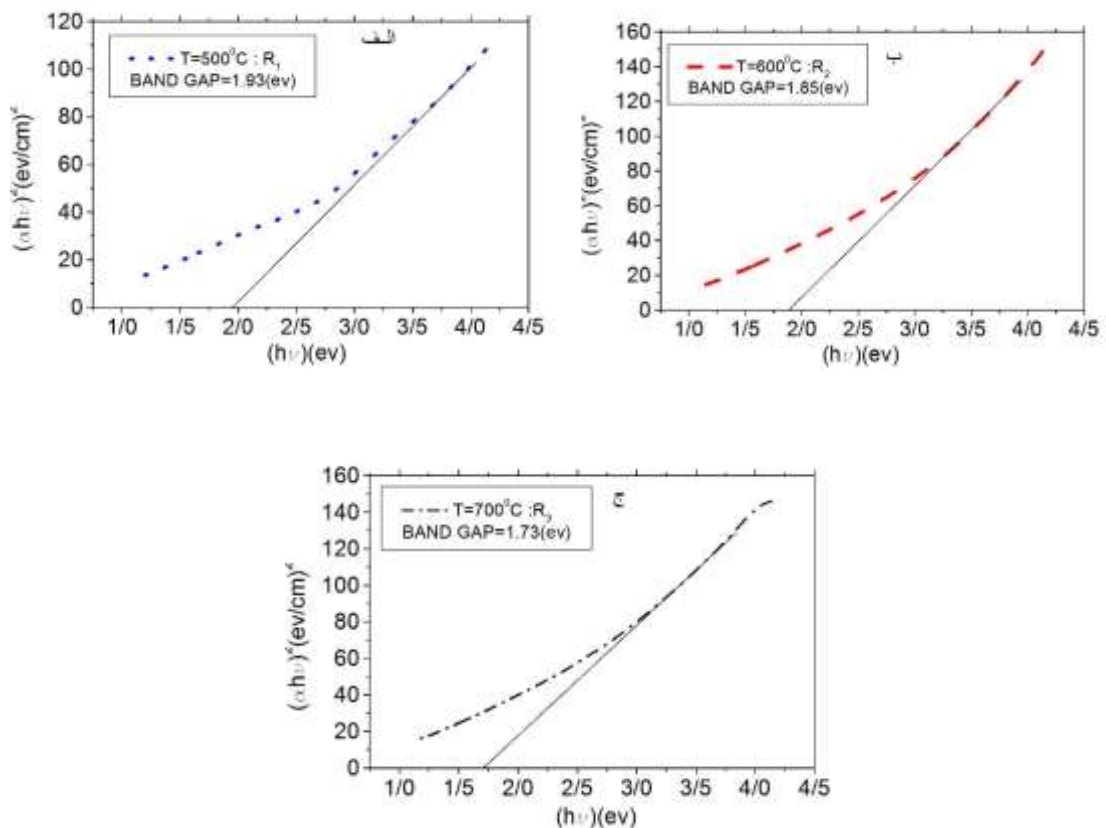
شکل ۴-۱۱: طیف‌های عبور بر حسب طول موج برای نمونه‌های S₃, S₂, S₁.

محاسبه مقدار گاف انرژی نمونه‌های بازپخت شده، با استفاده از روابط ۳-۶ و ۴-۲ انجام شد. در این روابط t ضخامت سلول حاوی محلول فریت بیسموت، α ضریب جذب و T میزان عبور نمونه‌ها می‌باشند [۴۷].

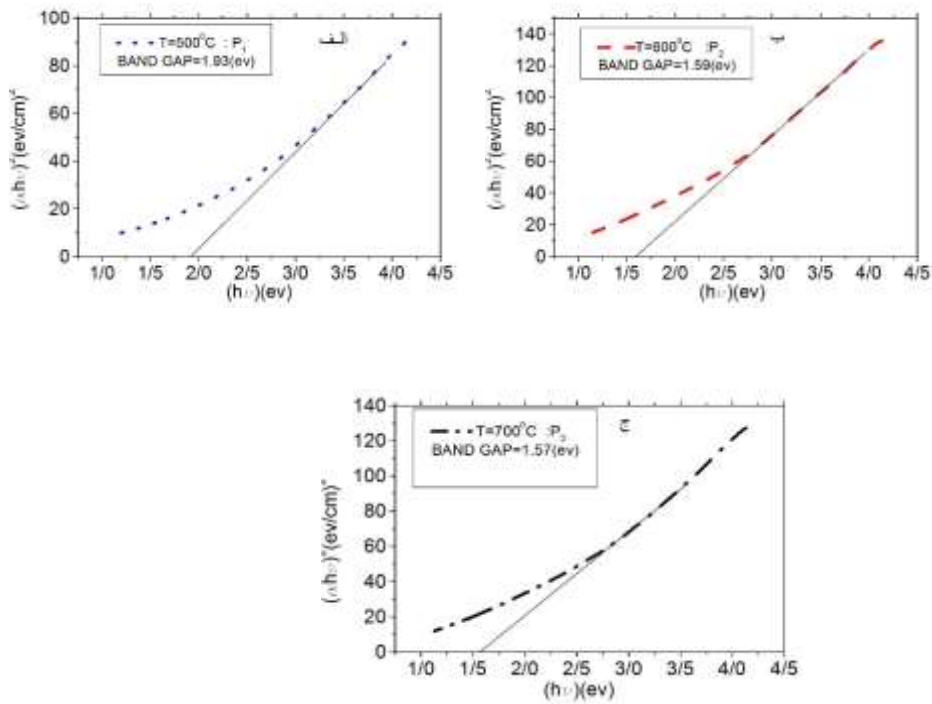
$$\alpha = 2.303 \times \frac{1}{t} \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (۲-۴)$$

برای بدست آوردن گاف انرژی نمونه‌ها، ابتدا نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ رسم گردیده و پس از برون‌یابی قسمت خطی نمودار، گاف انرژی محاسبه می‌شود. نمودارهای مربوطه در شکل‌های ۴-۱۲، ۴-۱۳ و ۴-۱۴ نشان داده شده است. مقادیر گاف‌های انرژی بدست آمده نیز در جدول ۴-۶ گزارش شده است.

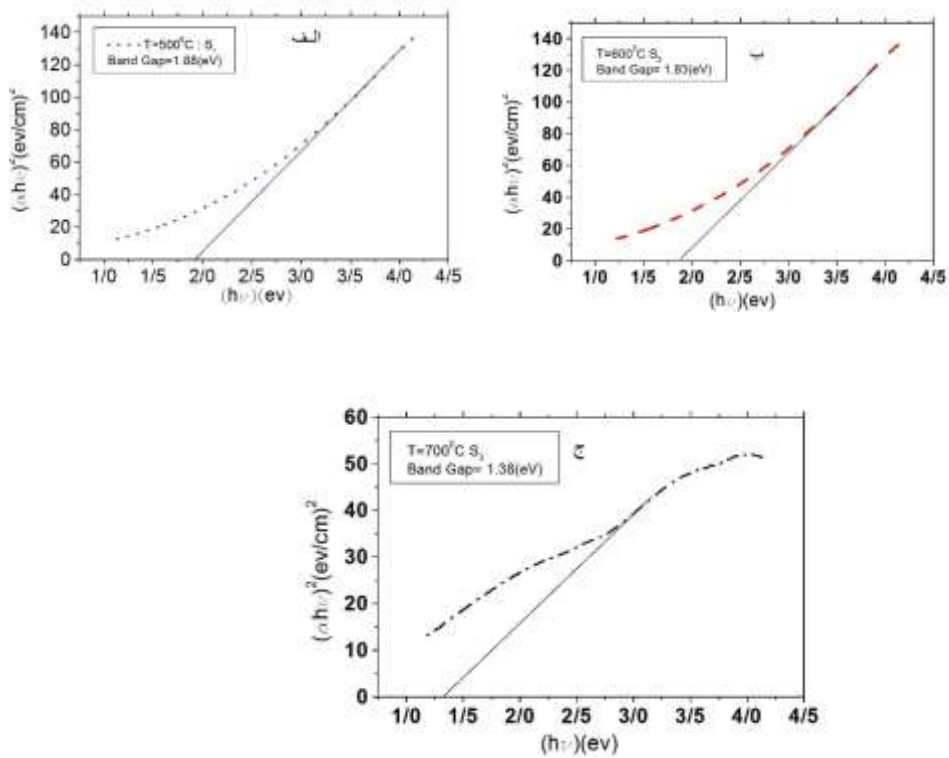
همانگونه که از داده‌های الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها اندازه متوسط بلورک‌ها بدست آمد مشاهده گردید که افزایش دمای بازپخت باعث افزایش اندازه بلورک‌ها می‌شود که این کاهش گاف نواری نمونه‌ها با اثر حبس کوانتومی در توافق است. با وجود این حضور و یا حذف فازهای ثانویه و ناخالصی نیز در اندازه گاف اپتیکی نمونه‌ها می‌تواند موثر باشد [۴۶].



شکل ۴-۱۲: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی ($h\nu$) بر حسب انرژی برای نمونه‌های R_3, R_2, R_1 .



شکل ۴-۱۳: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی $(h\nu)$ بر حسب انرژی برای نمونه‌های P_3, P_2, P_1 .

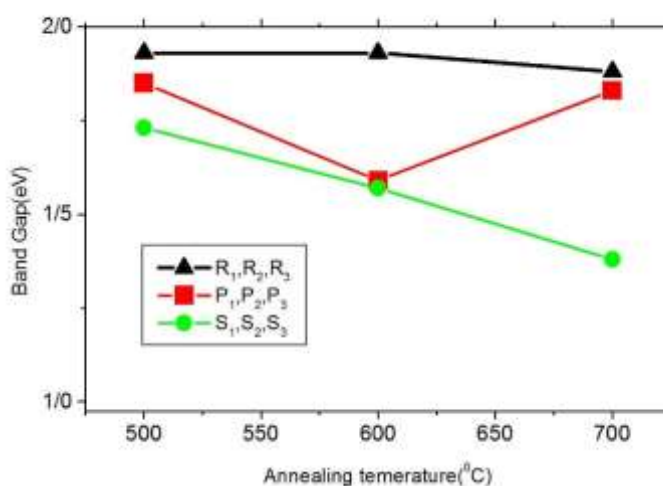


شکل ۴-۱۴: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی $(h\nu)$ بر حسب انرژی برای نمونه‌های S_3, S_2, S_1 .

تغییرات گاف انرژی بر حسب دمای بازپخت نمونه‌ها در شکل ۴-۱۵ رسم شده است. همانگونه که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود تغییرات گاف انرژی با دمای بازپخت برای نمونه S (غلظت ۰/۰۰۶ مول) بیشتر از دو نمونه دیگر است، که این ممکن است به علت تفاوت در نوع ناخالصی و میزان درصد فاز ناخالصی نمونه‌ها باشد.

جدول ۴-۶: مقادیر گاف انرژی نمونه‌های تهیه شده در غلظت و دماهای متفاوت.

نمونه	R ₁	R ₂	R ₃	P ₁	P ₂	P ₃	S ₁	S ₂	S ₃
دمای بازپخت (°C)	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰
گاف انرژی (eV)	۱/۹۳	۱/۸۵	۱/۷۳	۱/۹۳	۱/۵۹	۱/۵۷	۱/۸۸	۱/۸۳	۱/۳۸



شکل ۴-۱۵: تغییرات گاف اپتیکی نمونه‌ها بر حسب دمای بازپخت.

۴-۳-۴ مطالعه خواص مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از مغناطیس‌سنج نمونه

ارتعاشی

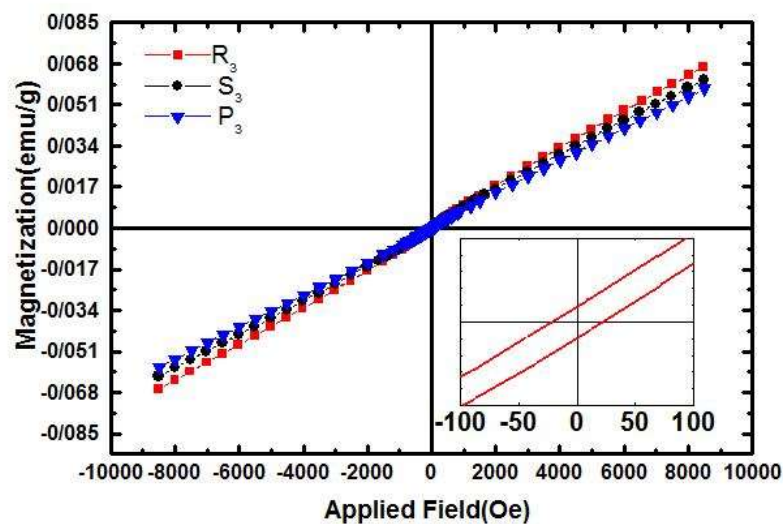
با توجه به اینکه نمونه‌های تهیه شده در دمای بازپخت ۷۰۰ درجه سانتیگراد برای هر سه غلظت (نمونه‌های R_3, P_3, S_3)، دارای خواص ساختاری بهتر و فاز ثانویه کمتری نسبت به نمونه‌های دیگر بودند تصمیم گرفته شد که خواص مغناطیسی این نمونه‌ها را در دمای اتاق با هم مقایسه کنیم. خواص مغناطیسی نمونه‌ها توسط یک دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی VSM بررسی شد. در شکل ۴-۱۷ حلقه‌های پسماند مغناطیسی ثبت شده در دمای اتاق برای این نمونه‌ها نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود به ازای میدان‌های اعمالی تا حدود ۹۰۰۰ اورستد مغناطش بصورت خطی تغییر کرده و نمونه به اشباع مغناطیسی نمی‌رسد، یعنی خواص مغناطیسی قوی از خود نشان نمی‌دهد. در ترکیب فریت بیسموت یون‌های Fe^{3+} دارای اوربیتال‌های d بخشی پر هستند و در نتیجه برهمکنش و هم‌پوشانی الکترون‌ها بین دو یون آهن، با ایجاد ترکیب Fe-O-Fe طبق اصل طرد پائولی فقط و فقط با اسپین پادموازی قابل توجیه می‌باشد که کاملاً با ایجاد ساختار پادفرومغناطیس نوع G برای فریت بیسموت در توافق می‌باشد و در نتیجه در دمای اتاق خاصیت فرومغناطیسی قوی در این ترکیب مشاهده نمی‌شود [۴۱]. بخش بزرگ شده حلقه پسماند در شکل ۴-۱۶ نشان داده شده است. با دقت در این شکل مشخص می‌شود که نمونه دارای خاصیت فرومغناطیس بسیار ضعیفی است که می‌تواند به دلیل ساختار مارپیچی اسپینی فریت بیسموت با طول زنجیره اسپینی ۶۲ نانومتر و حذف نشدن کامل آن باشد. این رفتار با گزارش‌های دیگر محققین همخوانی دارد [۳۹]. با توجه به رفتار ضعیف فرومغناطیس نمونه مقدار مغناطش باقیمانده و میدان وادارندگی برای نمونه R_3 بترتیب emu/g ۰/۰۰۰۱۵۱ و Oe ۱۶/۲۴ بدست آمدند. بطور کلی عوامل موثر در خاصیت مغناطیسی ترکیب $BiFeO_3$ به عوامل زیر نسبت داده شده است:

الف) شکستن و از بین رفتن توازن بین زیرشبکه‌های پادمغناطیسی Fe^{3+} بواسطه اعوجاج شبکه.

ب) نوسان ساختار مارپیچی اسپینی با طول زنجیره ۶۲ نانومتر.

ج) اثر اندازه ذرات با ابعاد کمتر از ۶۲ نانومتر و نتیجتاً اصلاح ساختار اسپینی مارپیچی و نشان دادن خاصیت فرومغناطیسی ضعیف [۴۸, ۴۹].

د) حضور یونهای Fe^{2+} احتمالاً منجر به برهمکنش تبادلی بین یونهای Fe^{2+} و Fe^{3+} ($Fe^{3+} - O - Fe^{2+}$) و خاصیت مغناطیسی [۴۹-۵۱].



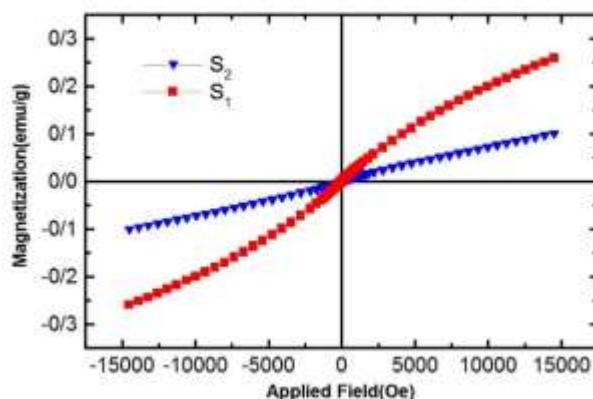
شکل ۴-۱۶: حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های بازیخت شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد با سه غلظت متفاوت، ۰/۰۰۳، ۰/۰۰۴ و ۰/۰۰۶ مول.

مقادیر میدان وادارندگی و مغناطش باقیمانده نمونه‌ها در جدول ۴-۷ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نیترات بیسموت در محلول خواص مغناطیسی نمونه‌ها کمی باهم اختلاف پیدا می‌کنند که ممکن است ناشی از اختلاف در فاز ثانویه و اندازه ذرات نمونه‌ها با توجه به تصاویر FESEM و همچنین مقادیر اندازه بلورک بدست آمده با استفاده از رابطه دبای شرر باشد [۵۲].

جدول ۴-۷: مقادیر مغناطش باقیمانده و میدان وادارندگی نمونه‌های R_3, P_3, S_3 .

نمونه	اندازه بلورک	میدان وادارندگی (Oe)	مغناطش باقیمانده (emu/g)
R_3	۳۸/۴	۱۶/۲۴	۰/۰۰۰۱۵۱
P_3	۳۷/۸۴	۲۲/۵۴	۰/۰۰۰۱۹۵
S_3	۳۷/۷۴	۲۴/۱۶	۰/۰۰۰۲۲۵

در قسمت قبل مشاهده شد که نمونه‌های تهیه شده همگی در دمای اتاق در فاز پادرومغناطیس هستند. به منظور بررسی بیشتر خواص مغناطیسی نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد (S_1, S_2) نیز بررسی شدند. در شکل ۴-۱۷ حلقه پسماند مغناطیسی این دو نمونه نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۷: منحنی حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌های S_1, S_2 .

مقادیر میدان وادارندگی و مغناطش باقیمانده این نمونه‌ها نیز در جدول ۴-۸ گزارش شده است. مشاهده می‌شود منحنی مغناطش به اشباع نمی‌رسند و در فاز پادرومغناطیس هستند و مانند نمونه‌های قبلی بصورت خیلی ضعیف از خود خاصیت فرومغناطیسی نشان می‌دهند. مقایسه مقادیر مغناطش باقیمانده نشان می‌دهد که نمونه بازپخت شده در دمای 500°C نیز نسبت به نمونه بازپخت شده در دمای 600°C خواص مغناطیسی بهتری دارد که با توجه به درصد حضور فاز مغناطیسی

$Bi_2Fe_4O_9$ در این نمونه که می‌تواند منجر به اختلال در نظم ساختار اسپینی مارپیچی شده باشد قابل توجه است. تفاوت مقادیر مغناطش اشباع این دو نمونه حدود یک مرتبه بزرگی می‌باشد.

جدول ۴-۸: مقادیر میدان وادارندگی و مغناطش باقیمانده نمونه‌های S_1, S_2 .

نمونه	مغناطش باقیمانده (emu/g)	میدان وادارندگی (Oe)
S_1	۰/۰۰۱۵۳	۴۷/۷۶
S_2	۰/۰۰۰۷۵۵	۶۵/۳۹

۴-۳-۵ اندازه‌گیری خواص دی‌الکتریکی

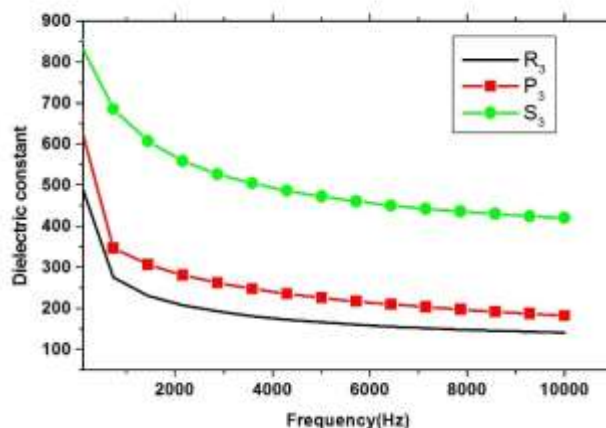
برای اندازه‌گیری الکتريکی نمونه‌ها پس از ساخت پودرها و تبدیل آن‌ها با قرص‌هایی به ضخامت تقریبی ۱ میلی‌متر دو طرف آن‌ها را پوششی با طلا پوشش داده شدند تا نقش یک خازن مسطح را ایفا کند. سپس با استفاده از دستگاه LCR متر اتلاف دی‌الکتریک و ظرفیت نمونه‌ها در محدوده فرکانسی ۱۰MHz-۵۰۰Hz و در دمای اتاق اندازه‌گیری شدند (شکل‌های ۴-۱۹ و ۴-۱۸). سپس ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها با استفاده از رابطه ۳-۴ محاسبه شد. در این رابطه ϵ_r ثابت دی‌الکتریک نسبی، c ظرفیت، d ضخامت نمونه و ϵ_0 ثابت دی‌الکتریک خلاء ($10^{-12} \times 8/85$) می‌باشد.

$$\epsilon_r = \frac{cd}{A\epsilon_0} \quad (3-4)$$

ثابت دی‌الکتریک هر ماده یک اندازه‌گیری از میزان گذردهی الکتريکی و یا به سادگی میزان قطبش-پذیری آن می‌باشد. ثابت دی‌الکتریک هر ماده به نحوه سنتز، ساختار و ترکیب مواد بستگی دارد [۵۳]. پراکندگی مشاهده شده در ثابت دی‌الکتریک، به وسیله قطبش فضای بارپیش بینی می‌شود. در فریت بیسموت تهی جاهای اکسیژن، و نقص‌های شبکه اعوجاج یافته منشاء اصلی قطبش فضای بار به شمار می‌آیند [۵۴]. مشاهده شده است که با افزایش فرکانس ثابت دی‌الکتریک کاهش شدیدی را از خود

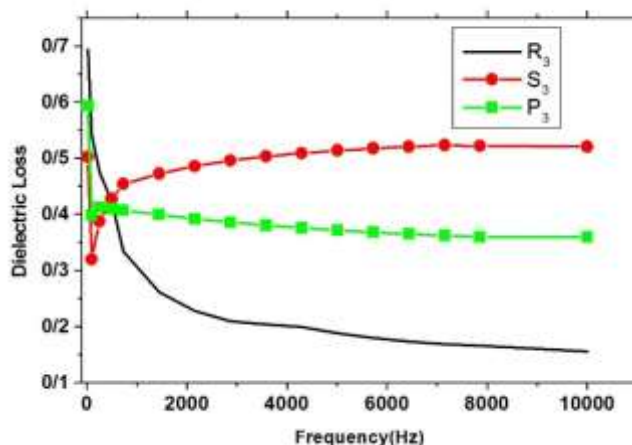
نشان می‌دهد. در فرکانس‌های پایین‌تر دوقطبی‌ها فرصت دنبال کردن میدان الکتریکی را داشته و می‌توانند خود را هم جهت با تغییرات میدان الکتریکی نمایند اما در فرکانس‌های بالاتر این اتفاق نمی‌افتد و ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها کاهش می‌یابد. از میان انواع مختلف قطبش یونی، الکترونی، دوقطبی، فصل مشترک^۱، فقط قطبش الکترونی در فرکانس‌های بالا ایجاد شود و نقش قطبش‌پذیری فضای بار به واسطه حالت‌های یونی و دوقطبی کم‌رنگ می‌گردد [۵۵].

همانطور که در شکل‌های ۴-۲۰ و ۴-۲۱ مشاهده می‌شود برای همه نمونه‌های R_3, P_3, S_3 با افزایش فرکانس ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک کاهش می‌یابند که این رفتار با اثر ماکسول واگنر قابل توجیه می‌باشد که با کار دیگر محققین نیز در توافق می‌باشد [۴۰]. ملاحظه می‌شود که برای نمونه‌های بازپخت شده در دمای 700°C با افزایش غلظت نیترات‌ها ثابت دی‌الکتریک و اتلاف نمونه‌ها نیز افزایش یافته است.



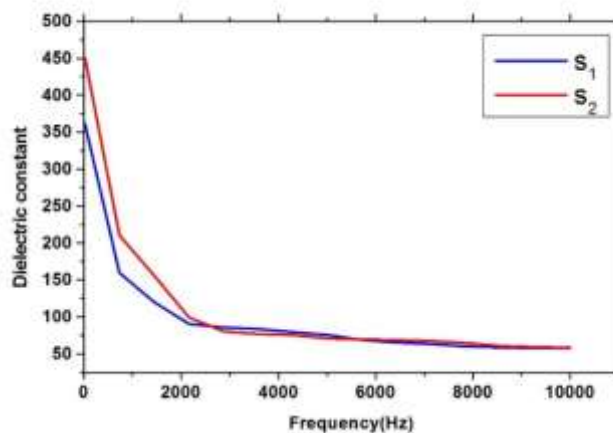
شکل ۴-۱۸: منحنی‌های ثابت دی‌الکتریک نمونه‌های بازپخت شده در دمای 700°C درجه سانتیگراد (R_3, P_3, S_3).

¹ Interfacial

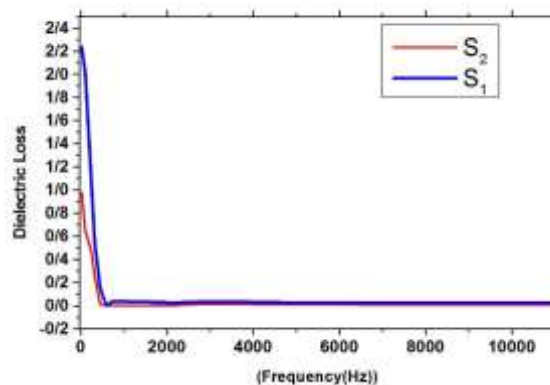


شکل ۴-۱۹: منحنی‌های اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد (R₃, P₃, S₃).

همچنین با توجه به شکل‌های ۴-۲۰ و ۴-۲۱ برای نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۵۰۰ °C و ۶۰۰ °C نیز پدیده ماکسول واگنر مشاهده می‌شود اما با نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۷۰۰ °C اختلاف قابل ملاحظه در مقادیر اندازه‌گیری شده برای ثابت دی‌الکتریک و اتلاف نمونه‌ها دارد که احتمالاً بدلیل حضور ناخالصی‌ها و فازهای ثانویه در این نمونه در مقایسه با سایر نمونه‌ها می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد ثابت دی‌الکتریک نمونه نسبت به نمونه‌های تهیه شده توسط گروه ونگ و همکارانش بهبود یافته است [۴۰].



شکل ۴-۲۰: منحنی‌های ثابت دی‌الکتریک نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد.



شکل ۴-۲۱: منحنی‌های اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد.

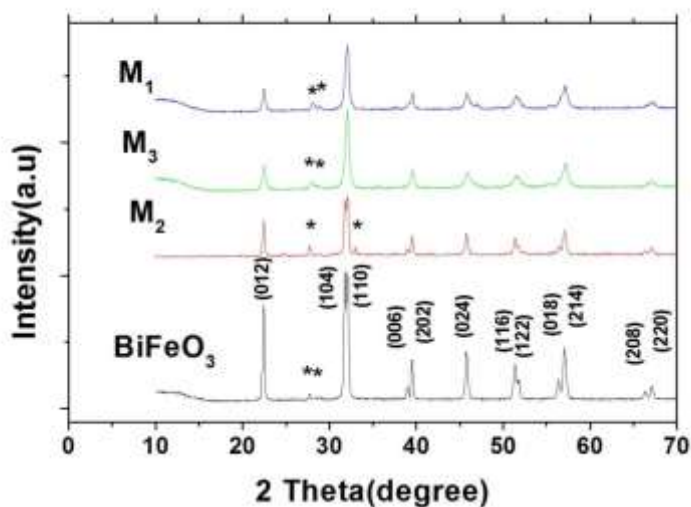
۴-۴ بررسی اثر آلایش بر خواص فریت بیسموت

در ادامه کار تصمیم گرفته شد که جانشینی ناخالصی‌های کلسیم (Ca) و نیکل (Ni) در هر دو جایگاه پروسکایت ABO_3 (محل A,B) انجام و تاثیر این جانشینی روی خواص فیزیکی آن‌ها بررسی شوند. در این مرحله نمونه‌های $Bi_{1-x}Ca_xFe_{1-y}Ni_yO_3$ و با درصدهای آلایش مطابق $x = 5\%, y = 0$ و $x = 0, y = 5\%$ و $x = 5\%, y = 5\%$ به روش میکروویو تهیه شدند و در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد تحت بازپخت قرار گرفتند، این نمونه‌ها بترتیب M_1 ، M_2 و M_3 نامگذاری شدند، سپس خواص ساختاری، ریخت شناسی سطح، اپتیکی، دی‌الکتریک و مغناطیسی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

۴-۴-۱ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌های آلییده با کلسیم و نیکل

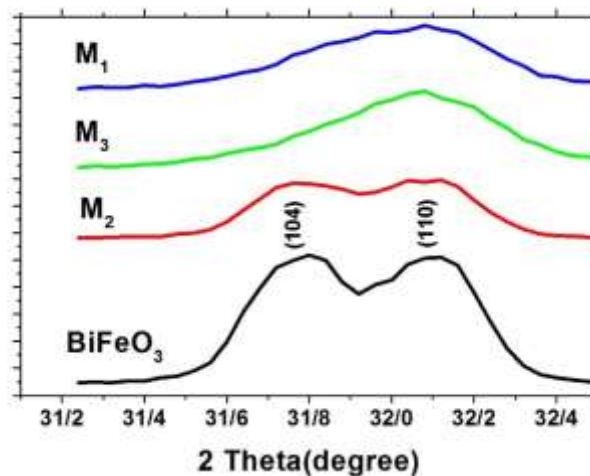
الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های آلییده شده با درصدهای متفاوت کلسیم و نیکل در شکل ۴-۲۲ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود در هر سه نمونه ساختار بلوری فریت بیسموت (شماره کارت استاندارد ۱۵۱۸-۰۸۶-۰۰) متبلور شده است. همچنین مشاهده می‌کنیم که در نمونه M_1 فازهای ناخالصی راست گوشه و چهارگوشی $Bi_2O_3, Bi_2Fe_4O_9$ (به ترتیب با شماره

کارت استاندارد ۰۰-۰۲۵-۰۰۹۰ و ۰۰-۰۲۷-۰۰۵۰)، در نمونه M_2 فاز ناخالصی مکعبی $Bi_{25}FeO_{40}$ (با شماره کارت استاندارد ۰۰-۰۴۶-۰۴۱۶) و در نمونه M_3 ، فاز ناخالصی چهارگوشی Bi_2O_3 (با شماره کارت استاندارد ۰۰-۰۲۷-۰۰۵۰) تشکیل شده‌اند. فازهای ناخالصی در شکل با علامت ستاره مشخص شده‌اند. درصد فاز خالص و ناخالص هر کدام از نمونه‌ها در جدول ۴-۸ گزارش شده است.



شکل ۴-۲۲: الگوی‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های M_3, M_2, M_1 .

با دقت بیشتر در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها مشاهده می‌شود در نمونه‌های آرایش یافته M_1, M_3 دو قله واقع در $2\theta = 32^\circ$ با شماره صفحات بلوری (۱۰۴) و (۱۱۰) در مقایسه با نمونه خالص ادغام شده و به یک قله تبدیل شده است. با ورود یون‌های کلسیم به سیستم یک گذار فاز از ساختار لوزی رخ به ساختار راست گوشه، چهارگوشی و یا شبه مکعبی اتفاق می‌افتد و تقارن سیستم تغییر می‌کند. همانطور که در شکل ۴-۲۳ دیده می‌شود با جانشینی یون‌های کلسیم قله واقع در زوایای حدود $2\theta = 32^\circ$ به سمت زوایای پراش بالاتر جابجا شده است که ناشی از شعاع یونی کوچکتر Ca^{2+} (0.99 \AA) در مقایسه با شعاع یونی Bi^{3+} (1.03 \AA) می‌باشد [۵۶-۵۸]. اما در نمونه آرایش یافته با نیکل به دلیل نزدیکی شعاع یونی‌های Fe^{3+} (0.69 \AA) و Ni^{3+} (0.70 \AA) این رفتار مشاهده نمی‌شود [۵۹].



شکل ۴-۲۳: الگوی‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های آلیش یافته M_3, M_2, M_1 در محدوده زاویه‌ای $2\theta = 32^\circ$.

درصد فازهای خالص و ناخالصی نیز برای هر کدام از نمونه‌های فوق در جدول ۴-۹ گزارش شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که در هر سه نمونه فاز فریت بیسموت با خلوص بالایی رشد یافته است. همچنین نمونه M_3 که ترکیبی از دو آلیش کلسیم و نیکل می‌باشد دارای خلوص بالاتری نسبت به دو نمونه دیگر است.

جدول ۴-۹: درصد خلوص و نوع ناخالصی در نمونه‌های آلیش یافته M_3, M_2, M_1 .

نمونه	M_1	M_2	M_3
نوع فاز ناخالصی	$Bi_2Fe_4O_9, Bi_2O_3$	$Bi_{25}Fe O_{40}$	Bi_2O_3
درصد فاز خالص فریت بیسموت	۹۵/۲۵	۹۴/۸۱	۹۷/۴۶
درصد فاز ناخالصی	۴/۷	۵/۱۸	۲/۵۳

مقادیر میانگین اندازه بلورک نمونه‌ها نیز با استفاده از داده‌های طیف XRD نیز از رابطه دبای-شرر محاسبه و در جدول ۴-۱۰ گزارش شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که با آلیش یون

کلسیم به شبکه، اندازه بلورکها نسبت به نمونه آرایش یافته با ناخالصی نیکل اندکی کوچکتر شده است که این می تواند به دلیل شعاع یونی بزرگتر کلسیم نسبت به نیکل باشد.

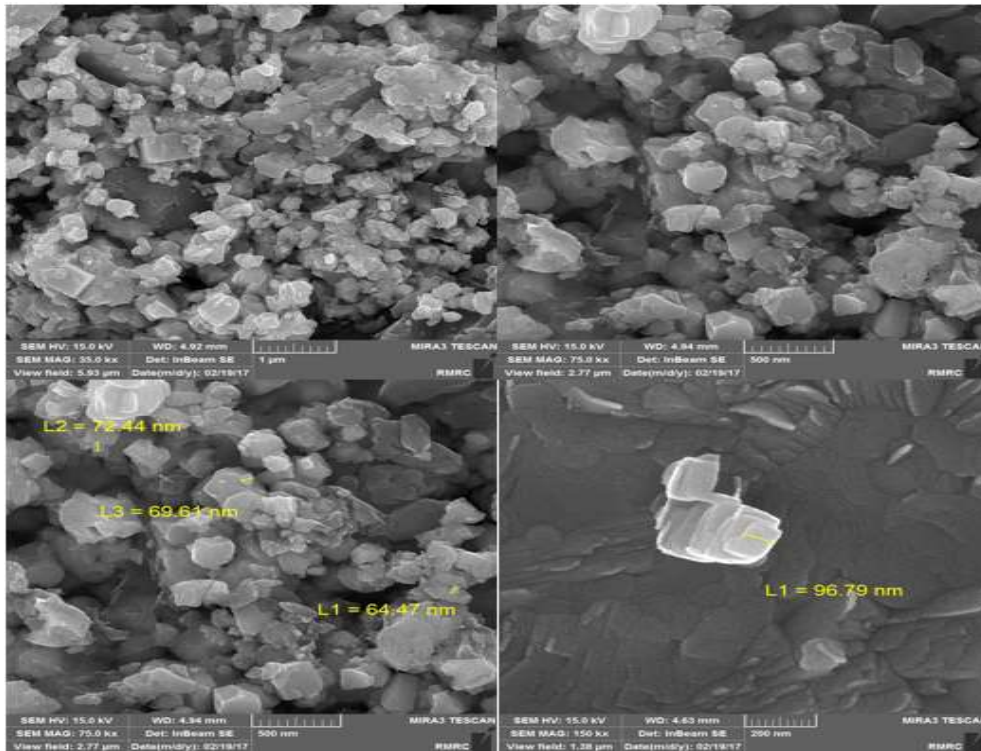
جدول ۴-۱۰: مقادیر اندازه متوسط بلورک نمونه های آرایش یافته M_3, M_2, M_1 .

نمونه	M_1	M_2	M_3
D(nm)	۲۰/۶۱	۳۱/۵۹	۱۶/۴۹

۴-۴-۲ مطالعه مورفولوژی سطح نمونه های آرایش شده

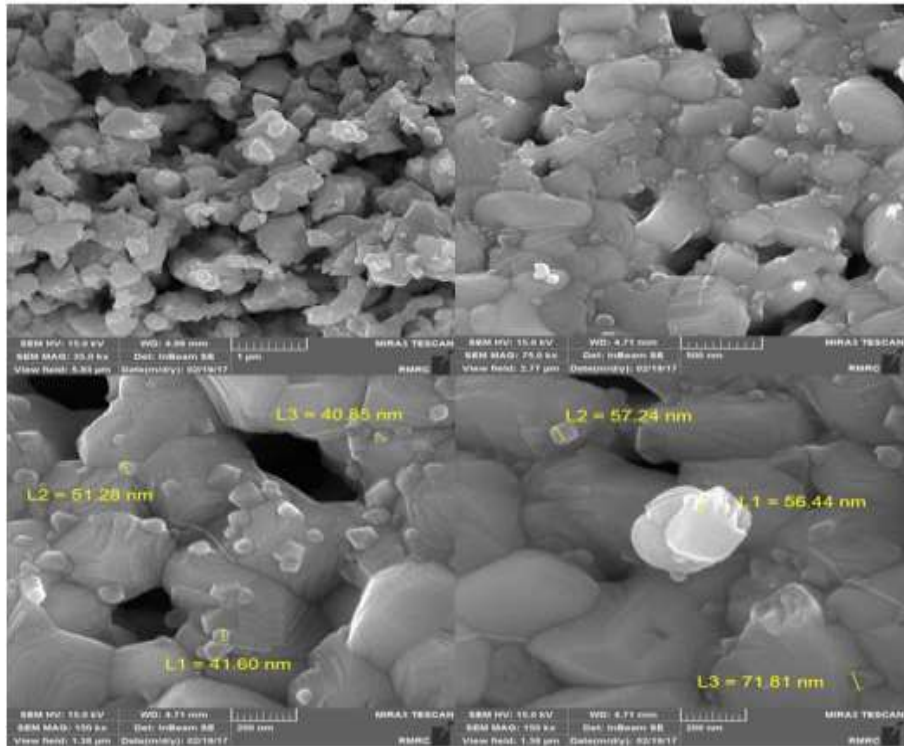
مورفولوژی نمونه های آرایش یافته M_3, M_2, M_1 توسط دستگاه FESEM مورد مطالعه قرار گرفت. تصاویر ثبت شده FESEM نشان می دهند که این نمونه ها شامل ذرات کلوخه ای ماندنی است. در شکل ۴-۲۴ تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه M_1 در مقیاس های متفاوت نمایش داده شده است. این نمونه که با عنصر کلسیم آرایش یافته است از کلوخه هایی با ابعاد تقریبی حدود $200 - 250 \mu m$ تشکیل شده است.

در مورد نمونه آرایش یافته با نیکل M_2 نیز همانطور که در تصاویر ثبت شده FESEM در شکل ۴-۲۵ نشان داده شده است، مشاهده می شود این نمونه در مقایسه با نمونه آرایش یافته با کلسیم دارای یکنواختی بیشتری بوده و از کلوخه های منظم و بهم چسبیده تر تشکیل شده است که این نتایج با رجوع به داده های حاصل از پراش اشعه ایکس نمونه ها نیز در توافق می باشد. برای نمونه M_2 اندازه متوسط بلورک محاسبه شده با استفاده از داده های XRD در مقایسه با نمونه های دیگر بزرگتر بوده که با داده های حاصل از تصاویر FESEM این نمونه در توافق است.

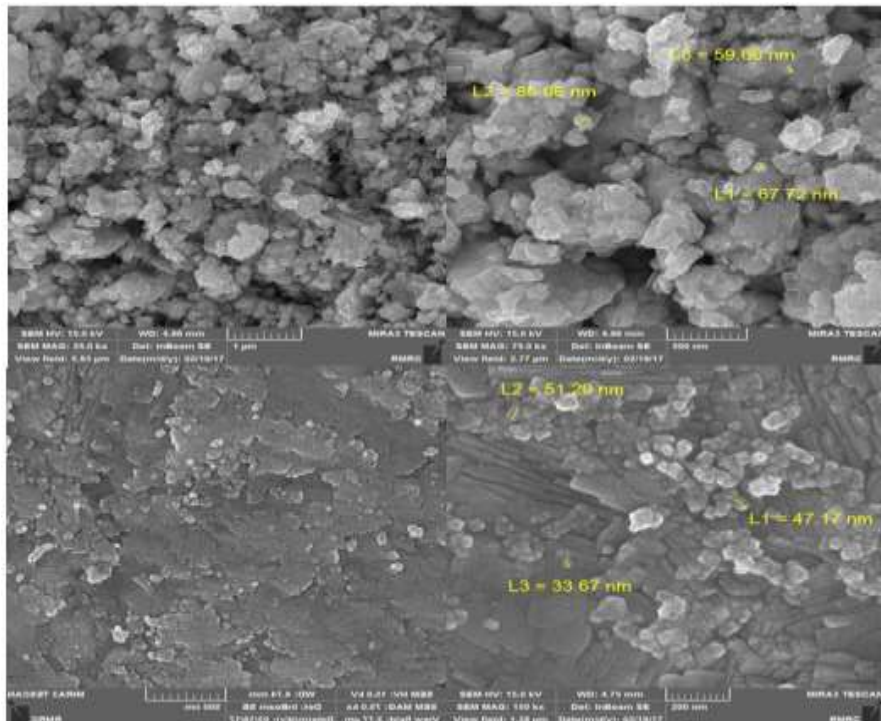


شکل ۴-۲۴: تصاویر FESEM نمونه آرایش یافته M_1 با مقیاس‌های مختلف.

تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه آرایش یافته M_3 نیز در شکل ۴-۲۶ در مقیاس‌های متفاوت نشان داده شده است. بررسی این تصاویر نشان می‌دهد که این نمونه نسبت به هر دو نمونه قبلی دارای اندازه دانه کوچکتری می‌باشد و از کلوخه‌هایی با اندازه تقریبی حدود ۴۰ نانومتر تشکیل شده است. این نتایج با داده‌های بدست آمده از پراش اشعه ایکس نمونه‌ها نیز در توافق می‌باشد.



شکل ۴-۲۵: تصاویر FESEM نمونه آرایش یافته M_2 با مقیاس‌های مختلف.

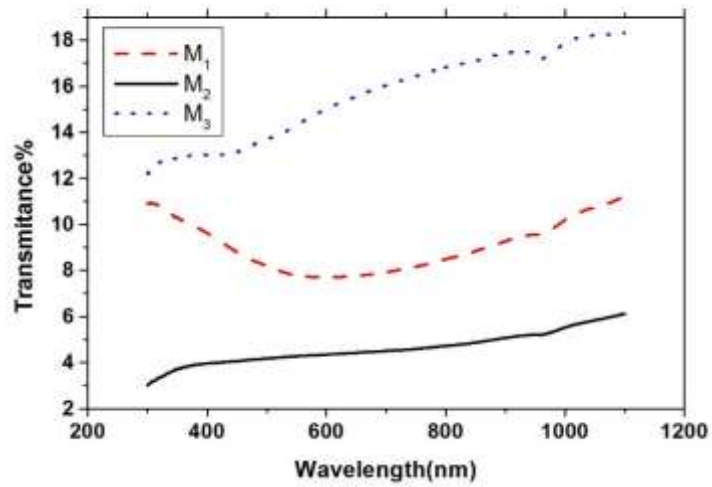


شکل ۴-۲۶: تصاویر FESEM نمونه آرایش یافته M_3 با مقیاس‌های مختلف.

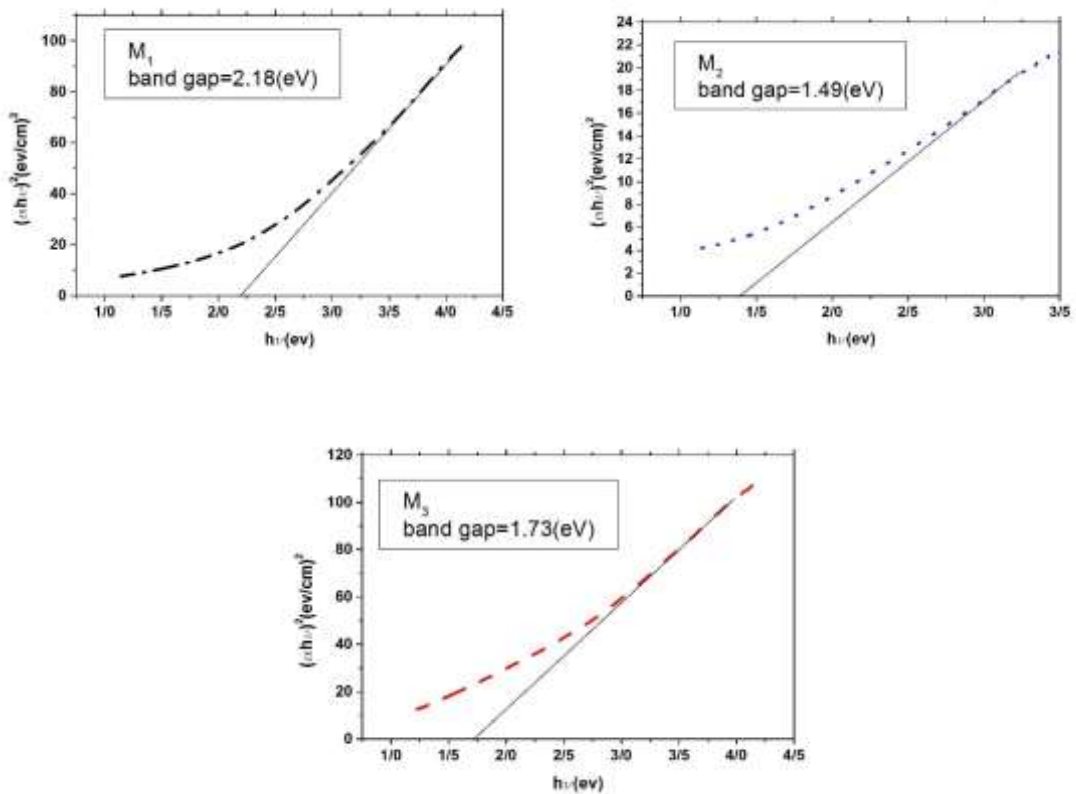
۳-۴-۴ مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌های آلایش شده

خواص اپتیکی نمونه‌های آلایش شده M_3, M_2, M_1 توسط دستگاه طیف سنج نوری UV-Vis در ناحیه طول موجی $1100-300$ nm بررسی شدند. طیف‌های عبور نمونه‌ها بر حسب طول موج در شکل ۴-۲۷ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که نمونه‌های آلایش یافته M_3 دارای شفافیت بیشتر و در نتیجه طیف عبور بالاتری نسبت به دو نمونه دیگر می‌باشد.

به منظور اندازه‌گیری گاف اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از طیف عبور آن‌ها، ابتدا ضریب جذب نمونه‌ها را با استفاده از روابط بیان شده در فصل‌های قبل، بدست آورده و سپس با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون‌یابی قسمت خطی منحنی رسم شده گاف اپتیکی محاسبه گردید. منحنی‌های رسم شده برای نمونه‌های M_3, M_2, M_1 در شکل ۴-۲۸ نشان داده شده است. مقادیر گاف اپتیکی نمونه‌های آلایش یافته در جدول ۴-۱۱ گزارش شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که نمونه‌های آلایش شده M_3 و M_1 دارای گاف نواری بیشتری نسبت به نمونه M_2 هستند که این با اندازه متوسط بلورک-های M_3 و M_1 نسبت به اندازه متوسط بلورک‌های M_2 در توافق می‌باشد. در هر دو مورد اندازه متوسط بلورک‌های نمونه‌های M_3 و M_1 نسبت به نمونه M_2 کوچکتر بوده و لذا افزایش گاف نواری این نمونه‌ها نسبت به نمونه M_2 به دلیل اثر حبس کوانتومی قابل توجیه می‌باشد. کاهش گاف نواری نمونه M_3 نسبت به نمونه M_1 علی‌رغم اندازه بلورک کوچکتر نمونه M_3 نسبت به نمونه M_1 ممکن است به دلیل تفاوت در خصوصیات اتم‌های آلائیده کلسیم و نیکل از جمله شعاع‌های یونی آن‌ها باشد [۵۷، ۶۰].



شکل ۴-۲۷: طیف‌های عبور نمونه‌های آلیش یافته M_1 ، M_2 و M_3 .



شکل ۴-۲۸: گاف اپتیکی نمونه‌های آلیش یافته M_1 ، M_2 و M_3 .

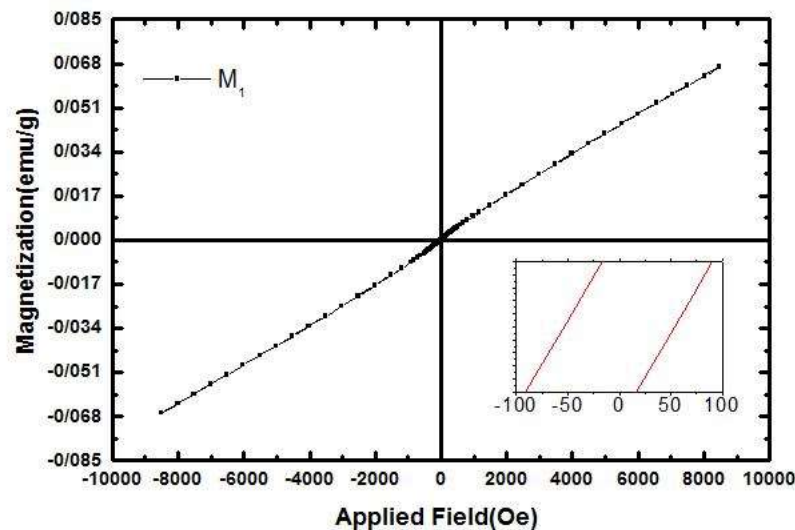
جدول ۴-۱۱: مقادیر گاف انرژی نمونه‌های آلیش یافته M_1 ، M_2 و M_3 .

نمونه	M_1	M_2	M_3
گاف انرژی (eV)	۲/۱۸	۱/۴۹	۱/۷۳
اندازه متوسط بلورک (nm)	۲۰/۶۱	۳۱/۵۹	۱۶/۴۹

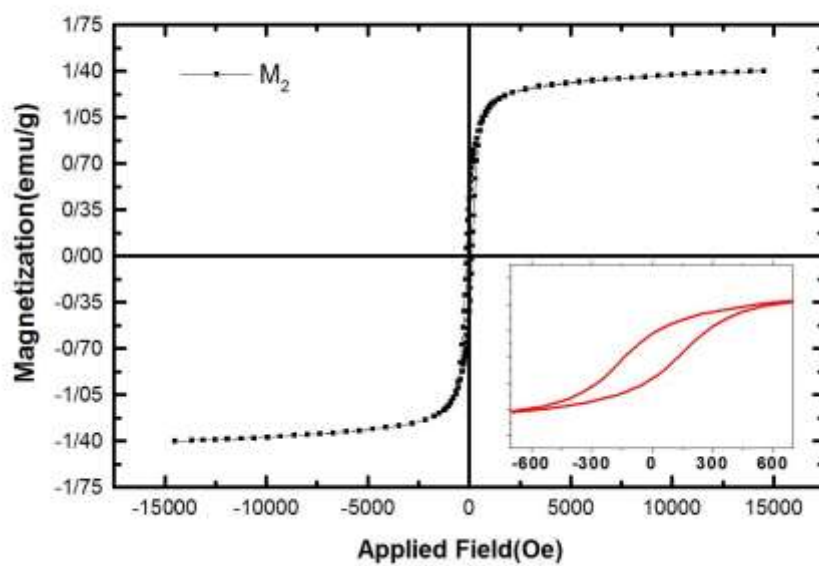
۴-۴-۴ مطالعه خواص مغناطیسی نمونه‌های آلیش شده

در این بخش به بررسی نتایج مربوط به خواص مغناطیسی نمونه‌های آلیش یافته اندازه‌گیری شده با استفاده از یک دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی VSM پرداخته شده است. حلقه‌های پسماند مغناطیسی اندازه‌گیری شده نمونه‌های آلیش یافته در شکل‌های ۴-۲۹ تا ۴-۳۱ نمایش داده شده است. بررسی حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها نشان می‌دهد که با ورود یون‌های کلسیم به مقدار ۵٪ نمونه M_1 در مقایسه با نمونه‌های بدون آلیش در فاز پاد فرومغناطیس بوده و مغناطش به اشباع مغناطیسی نرسیده است. اما در مورد نمونه‌های M_2 ، M_3 همانطور که مشاهده می‌کنیم مغناطش به اشباع رسیده و این نمونه‌ها خواص فرو مغناطیسی از خود نشان می‌دهند. با توجه به نتایج بدست آمده از طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌ها چون اندازه بلورک‌ها کمتر از طول زنجیره اسپینی فریت بیسموت (۶۲nm) می‌باشد در نتیجه اسپین‌های پاد موازی کاملاً یکدیگر را حذف نکرده و نمونه خواص فرومغناطیسی از خود نشان می‌دهند [۶۱]. البته دلیل دیگر این رفتار می‌تواند ورود یون مغناطیسی نیکل نیز باشد. مقادیر میدان وادارندگی، مغناطش اشباع و همچنین مغناطش باقیمانده نمونه‌ها در جدول ۴-۱۲ گزارش شده است. همانطور که مقادیر بدست آمده نشان می‌دهند مقدار مغناطش اشباع نمونه M_3 بیشتر از نمونه آلیش شده M_2 می‌باشد که این کاملاً با مقادیر اندازه متوسط بلورک‌ها در توافق می‌باشد زیرا با کوچکتر شدن اندازه بلورک‌ها انتظار داریم مغناطش نمونه افزایش یابد [۶۲-۶۴]. از سوی دیگر با افزایش یون‌های کلسیم و نیکل و کوچکتر بودن شعاع یونی

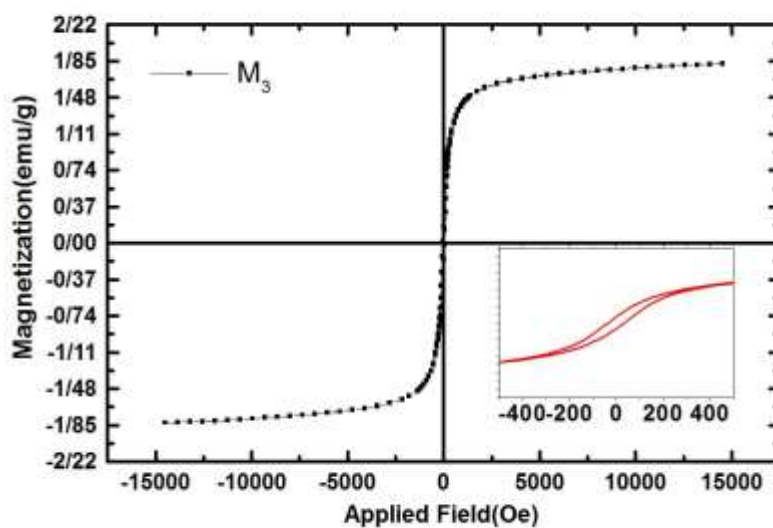
آن‌ها نسبت به یون‌های بیسموت فاکتور تلورانس با افزودن آلایش کوچکتر می‌شود که این کاهش باعث افزایش زاویه پیوندی جایگاه‌های هشت وجهی Fe-O-Fe خواهد شد [۶۵]. در نتیجه نظم ساختار اسپینی مارپیچی بهم ریخته و باعث افزایش برهم کنش دو زیر شبکه پادفررومغناطیس می‌شود که این مساله موجب می‌شود که نمونه خاصیت فرومغناطیسی از خود نشان دهد [۶۶]. بخش بزرگ شده منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌ها نیز در شکل‌های مربوط به مغناطش نمونه‌ها نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل‌ها دیده می‌شود در محدوده مقادیر ۲ emu/g مغناطش به اشباع رسیده و این نمونه‌ها دارای فاز فرومغناطیس هستند.



شکل ۴-۲۹: منحنی حلقه پسماند مغناطیسی نمونه M_1 .



شکل ۴-۳۰: منحنی حلقه پسماند مغناطیسی نمونه M_2 .



شکل ۴-۳۱: منحنی حلقه پسماند مغناطیسی نمونه M_3 .

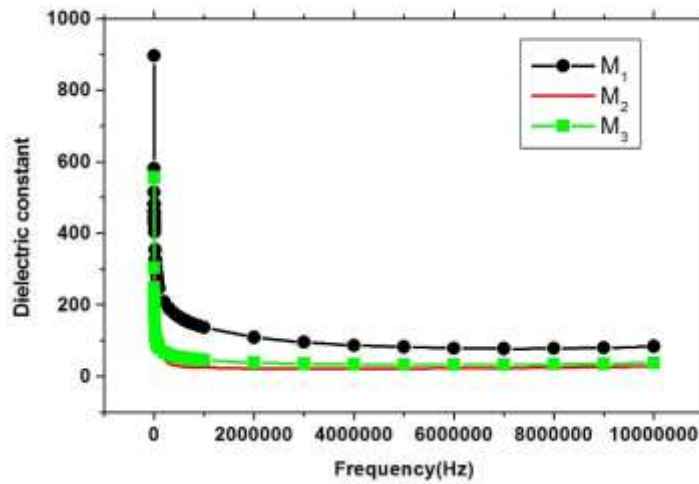
جدول ۴-۱۲: مقادیر میدان وادارندگی و مغناطش اشباع و باقیمانده نمونه‌های آرایش شده.

نمونه	M ₁	M ₂	M ₃
مغناطش اشباع	-	۱/۳۶	۱/۸۳
میدان وادارندگی	۵۳/۸	۱۳۲/۹	۳۲/۷۲
مغناطش باقیمانده	۰/۰۰۱۴۴	۰/۴۳۴	۰/۱۶۵

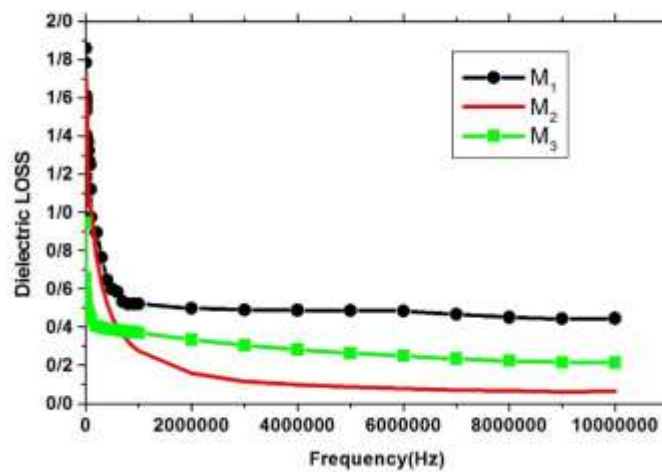
۴-۴-۵ اندازه گیری خواص دی‌الکتریک نمونه‌های آرایش شده

به منظور اندازه‌گیری خواص دی‌الکتریک نمونه‌ها آن‌ها پس از بازپخت در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد با استفاده از دستگاه پرس و در فشار حدود ۳ تن به قرص تبدیل شدند. سپس طرفین آن‌ها بوسیله دستگاه اسپاترینگ با طلا پوشش داده شد تا به نوعی خازن تبدیل شوند. سپس ظرفیت و اتلاف نمونه‌ها را با استفاده از دستگاه LCR متر اندازه‌گیری شدند و در نهایت ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها با استفاده از رابطه ۴-۲ بدست آمدند. ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها و اتلاف بر حسب فرکانس در بازه فرکانسی 10MHz - 1Hz و در دمای اتاق در شکل‌های ۴-۳۲ و ۴-۳۳ نشان داده شده است. نمونه آرایش یافته با یون‌های کلسیم Ca²⁺ (نمونه M₁) دارای مقادیر ثابت دی‌الکتریک بزرگتری نسبت به نمونه‌های آلائیده شده با نیکل Ni³⁺ (M₂, M₃) می‌باشند، که این می‌تواند ناشی از حضور یون‌های کلسیم و همچنین کوچکتر بودن اندازه بلورک نمونه M₁ نسبت به دو نمونه دیگر باشد. از طرفی مشاهده می‌شود که با افزایش فرکانس شاهد افت شدید ثابت دی‌الکتریک همه نمونه‌ها هستیم که این پدیده را می‌توان با اثر واهلش دوقطبی‌ها (اثر ماکسول- واگنر) توضیح داد که دوقطبی‌ها در فرکانس‌های پایین قادر به دنبال کردن تغییرات میدان الکتریکی بوده و با افزایش فرکانس شدیداً کاهش پیدا می‌کنند و در فرکانس‌های بالاتر ثابت دی‌الکتریک مستقل از فرکانس عمل

می‌کند [۶۶, ۶۷]. بررسی اتلاف دی الکتریک نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش فرکانس اتلاف کاهش می‌یابد و در فرکانس‌های بالاتر ثابت دی الکتریک همه نمونه‌ها به مقدار ثابتی میل می‌کنند.



شکل ۴-۳۲: منحنی‌های ثابت دی الکتریک نمونه‌های آلائیده M₁ ، M₂ و M₃ بر حسب فرکانس.



شکل ۴-۳۳: منحنی‌های اتلاف نمونه‌های آلائیده M₁ ، M₂ و M₃ بر حسب فرکانس.

نتیجه گیری

در این تحقیق به مطالعه خواص ساختاری، مورفولوژی سطح، مغناطیسی، اپتیکی و دی الکتریکی نمونه‌های چند فروئی فریت بیسموت تهیه شده با روش سل ژل و مایکروویو پرداخته شد.

در ابتدا سعی شد نمونه‌ها با استفاده از روش سل-ژل تهیه شوند اما با توجه به اندازه گیری و بررسی طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های اولیه و عدم تشکیل فاز خالص فریت بیسموت، در ادامه کار از روش مایکروویو که روشی سریع و کم هزینه می‌باشد برای تهیه نمونه‌های مورد نظر استفاده گردید.

در ادامه ابتدا خواص فریت بیسموت تهیه شده با غلظت‌های نیترات بیسموت متفاوت در محلول و بازپخت شده در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد مورد مطالعه قرار گرفت. سپس نمونه‌ها فریت بیسموت آلائیده با عناصر کلسیم و نیکل بازپخت شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد تهیه شدند و خواص آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفت.

مطالعه طیف‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های بدون آلائش نشان داد که همه نمونه‌ها در فاز لوزی رخ با گروه فضایی R3c شکل گرفته‌اند. همچنین با توجه به مقادیر بدست آمده از محاسبه اندازه متوسط بلورک‌ها مشخص گردید که با افزایش غلظت نیترات بیسموت محلول اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد. برای هر نمونه با افزایش دمای بازپخت آن نمونه اندازه متوسط بلورک‌ها افزایش نشان داد. بررسی مورفولوژی نمونه‌ها نیز نشان داد که نمونه تهیه شده با غلظت نیترات بیسموت ۰/۰۰۶ مول نسبت به دو نمونه دیگر از یکنواختی بهتری برخوردار است.

مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌ها نیز نشان داد که با افزایش دمای بازپخت برای تمام نمونه‌ها درصد عبور افزایش می‌یابد. همچنین مشخص گردید که گاف اپتیکی نمونه‌ها با افزایش دمای بازپخت و بلورینگی کاهش می‌یابد.

خواص مغناطیسی این نمونه‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که همه نمونه‌های بازپخت شده پاد فرو مغناطیس هستند. همچنین معلوم شد که با افزایش غلظت نیترات بیسموت محلول نمونه‌ها که منجر به کوچکتر شدن اندازه بلورک‌ها شده است مقادیر میدان وادارندگی و مغناطش باقیمانده نمونه‌ها افزایش می‌یابد. برای نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد ملاحظه شد که مقادیر وادارندگی و مغناطش باقیمانده نسبت به نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد به دلیل حضور فازهای ناخالصی مغناطیسی بیشتر است. خواص دی‌الکتریک نمونه‌ها نیز توسط یک دستگاه LCR متر پیشرفته بررسی شد. مقادیر ثابت دی‌الکتریک و اتلاف نمونه‌ها نشان داد که در فرکانس‌های پایین تر و در محدوده ۱۰۰۰Hz دوقطبی‌های الکتریکی توانایی دنبال کردن میدان الکتریکی را داشته و می‌توانند خود را هم‌جهت با تغییرات میدان اعمالی کنند اما در فرکانس‌های بالاتر این اتفاق نمی‌افتد و ثابت دی‌الکتریک و اتلاف نمونه‌ها به شدت افت کرده و در فرکانس‌های بیشتر از این به مقدار ثابتی میل می‌کنند. میزان تغییرات ثابت دی‌الکتریک نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد شدیدتر از نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد بودند. خواص ساختاری نمونه‌های فریت بیسموت آلائیده با کلسیم و نیکل توسط دستگاه XRD بررسی شد و مشاهده گردید که همه نمونه‌ها بخوبی بلوری شده و فاز فریت بیسموت خالص به همراه فازهای ثانویه ناچیزی شکل گرفته است. مقادیر اندازه متوسط بلورک‌ها نشان داد که اندازه بلورک در هر سه نمونه نسبت به نمونه خالص کاهش یافته است.

مورفولوژی نمونه‌ها نیز نشان داد که نمونه M_3 با آرایش ۵٪ کلسیم و ۵٪ نیکل، نسبت به دو نمونه دیگر (نمونه دارای آرایش فقط کلسیم و نمونه دارای آرایش فقط نیکل) دارای اندازه ذرات کوچکتری (حدود ۳۰-۴۰ nm نانومتر) می‌باشد.

نتایج خواص اپتیکی نشان داد که نمونه دارای آرایش کلسیم دارای گاف اپتیکی بیشتری نسبت به دو نمونه دیگر است. بطور کلی گاف اپتیکی نمونه‌های آرایش یافته نسبت به نمونه خالص بازپخت شده

در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد کمی افزایش یافته است که بدلیل جانشینی عناصر کلسیم و نیکل و تفاوت در شعاعهای یونی آنها می باشد.

خواص مغناطیسی نمونه‌های آلایش یافته نیز با بررسی حلقه پسماند مغناطیسی آنها مورد مطالعه قرار گرفت. مشاهده شد که نمونه‌های آلایش یافته شامل نیکل خاصیت فرومغناطیس از خود نشان می دهند.

بررسی خواص دی‌الکتریکی این نمونه‌ها نشان داد که از بین نمونه‌های آلایش یافته نمونه فقط شامل آلایش کلسیم دارای بیشترین و نمونه فقط شامل آلایش نیکل دارای کمترین، ثابت دی‌الکتریک می باشد. بررسی نتایج نشان داد که در همه نمونه‌ها نشان از فعال بودن پدیده ماکسول واگنر وجود دارد که در آن قطبش بار فضایی در محدوده فرکانسی پایین حدود 1000 Hz فعال می باشد و با افزایش فرکانس دو قطبی‌ها فرصت هم جهت شدن با تغییرات میدان الکتریکی را نداشته لذا مستقل از فرکانس عمل می کنند.

References:

- [١] R. Ramesh, N.A. Spaldin, Multiferroics: progress and prospects in thin films, *Nat Mater*, 6 (2007) 21-29.
- [٢] S. Chauhan, M. Kumar, S. Chhoker, S.C. Katyal, A comparative study on structural, vibrational, dielectric and magnetic properties of microcrystalline BiFeO₃, nanocrystalline BiFeO₃ and core-shell structured BiFeO₃@SiO₂ nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 666 (2016) 454-467.
- [٣] J.W. Achenbach GD, Gerson R, *Am J, Ceram Soc*, (1967) 50-437.
- [٤] K.M.R. Spaldin, M. Wuttig and R. Ramesh, *Science (New York, N.Y.)*, (2003) 299, 1719
- [٥] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures, *Science (New York, N.Y.)*, 299 (2003) 1719-1722.
- [٦] I.V. Smolensky GA, Agronovskaya AI, I. VA, A. AI, *Sov Phys Solid State*, (1959) 1, 150.
- [٧] J. Jorgensen, B. Veal, A.P. Paulikas, L. Nowicki, G. Crabtree, H. Claus, W. Kwok, Structural properties of oxygen-deficient YBa₂Cu₃O_{7-δ}, *Physical Review B*, 41 (1990) 1863.
- [٨] S. Cai, Bismuth-containing multiferroics; Synthesis, structure and magnetic properties
(٢٠١٣).
- [٩] J. Wang, Y. Wei, J. Zhang, L. Ji, Y. Huang, Z. Chen, Synthesis of pure-phase BiFeO₃ nanopowder by nitric acid-assisted gel, *Materials Letters*, 124 (2014) 242-244.
- [١٠] J.L. Ortiz-Quinonez, D. Díaz, I. Zumeta-Dubé, H. Arriola-Santamaría, I. Betancourt, P. Santiago-Jacinto, N. Nava-Etzana, Easy synthesis of high-purity BiFeO₃ nanoparticles: new insights derived from the structural, optical, and magnetic characterization, *Inorganic chemistry*, 52 (2013) 10306-10317.
- [١١] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Tokura, Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO_3 , *Physical Review B*, 67 (2003) 180401.
- [١٢] T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto, H. Takagi, Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal RMnO_3 ($R = \text{Y}, \text{Yb}$, and Lu), *Physical Review B*, 64 (2001) 104419.
- [١٣] M. Kenzelmann, A.B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S.B. Kim, C.L. Zhang, S.W. Cheong, O.P. Vajk, J.W. Lynn, Magnetic Inversion Symmetry Breaking

and Ferroelectricity in TbMnO_3 , Physical Review Letters, 95 (2005) 087206.

[14] K.Y. Yun, M. Noda, M. Okuyama, Effects of annealing atmosphere on crystallization and electrical properties in BiFeO_3 thin films by chemical solution deposition (CSD), Journal of the Korean Physical Society. 1106-1103 (2003) 42 ,

[15] Q. Li, S. Bao, Y. Liu, Y. Li, Y. Jing, J. Li, Influence of lightly Sm-substitution on crystal structure, magnetic and dielectric properties of BiFeO_3 ceramics, Journal of Alloys and Compounds, 682 (2016) 672-678.

[16] J.K. Kim, S.S. Kim, W.-J. Kim, Sol-gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO_3 , Materials Letters, 59 (2005) 4006-4009.

[17] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics., ed. por John Wiley and Sons, New York. (1987) ,

[18] I. Dzialoshinsky, A thermodynamic theory of 'weak'ferromagnetism of antiferromagnets, J. Phys. Chem. Solids, 4 (1958) 241.

[19] W. Eerenstein, N. Mathur, J.F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, nature, 442 (2006) 759-765.

[20] S.-W. Cheong, M. Mostovoy, Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity, Nature materials, 6 (2007) 13-20.

[21] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, Nature, 442 (2006) 759-765.

[22] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A. Bataille, A. Gukasov, Electric-field-induced spin flop in BiFeO_3 single crystals at room temperature, Physical review letters, 100 (2008) 227602.

[23] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, Magnetic control of ferroelectric polarization, nature, 426 (2003) 55-58.

[24] A. Goldman, Crystal Structure of Ferrites, Modern Ferrite Technology, (2006) 51-70.

[25] G. Winkler, Crystallography, chemistry and technology of ferrites, Magnetic properties of materials. McGraw-Hill, New York. (1991) ,

[26] H. Schmid, Multi-ferroic magnetoelectrics, Ferroelectrics, 162 (1994) 317-338.

[27] J. Valasek, Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt, Physical Review, 17 (1921) 475-481.

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

[29] N.H. R. Seshadri Visualizing the role of Bi 6s lone pairs in the off-center distortion in ferromagnetic BiMnO_3 Chem. Mater, 13 (2011). 2899-2892 (

[30] J. Valasek, Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt, Physical review, 17 (1921) 475.

[31] P.K. Jha, P.A. Jha, G. Srivastava, A. Jha, R. Kotnala, R. Dwivedi, Analytical comparison of magnetic and electrical properties using modified Landau theory in bismuth ferrite: Effect of milling, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 349 (2014) 95-99.

[११]A. Huang, S.R. Shannigrahi, Structural and electrical properties of BiFeO₃ thin films by solution deposition and microwave annealing, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 4793-4797.

[१२]P. Yadoji, R. Peelamedu, D. Agrawal, R. Roy, Microwave sintering of Ni–Zn ferrites: comparison with conventional sintering, *Materials Science and Engineering: B*, 98 (2003) 269-278.

[१३]D. Agrawal, Microwave sintering of ceramics, composites and metallic materials, and melting of glasses, *Transactions of the Indian ceramic society*, 65 (2006) 129-144.

[१४]D. Agrawal, Microwave sintering of ceramics, composites, metals, and transparent materials, *Journal of Materials Education*, 19 (1997) 49-58.

[१५]S. Horikoshi, N. Serpone, *Microwaves in nanoparticle synthesis: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, 2013.

[१६]H.B. Sharma, S. Bobby Singh, N. Boinis Singh, Structural and optical properties of low temperature synthesized Nanostructured BiFeO₃ thin films, *Physica B: Condensed Matter*, 406 (2011) 351-353.

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

[१८]D.-C. Jia, J.-H. Xu, H. Ke, W. Wang, Y. Zhou, Structure and multiferroic properties of BiFeO₃ powders, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (२००९) ३१०३-३०९९

[१९]D. Wang, M. Wang, F. Liu, Y. Cui, Q. Zhao, H. Sun, H. Jin, M. Cao, Sol–gel synthesis of Nd-doped BiFeO₃ multiferroic and its characterization, *Ceramics International*, 41 (2015) 8768-8772.

[२०]H. Liu, Z. Liu, Q. Liu, K. Yao, Ferroelectric properties of BiFeO₃ films grown by sol–gel process, *Thin Solid Films*, 500 (2006) 105-109.

[२१]W. Qu, L. Jian, J.M. Hill, D.G. Ivey, Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects, *Journal of Power Sources*, 153 (2006) 114-124.

[२२]F. Majid, S.T. Mirza, S. Riaz, S. Naseem, Sol-Gel Synthesis of BiFeO₃ Nanoparticles, *Materials Today: Proceedings*, 2 (2015) 5293-5297.

[२३]M. El-Desoky, M. Ayoua, M. Mostafa, M. Ahmed, Multiferroic properties of nanostructured barium doped bismuth ferrite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 404 (2016) 68-73.

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

[२५]B.S. Soram, B.S. Ngangom, H.B. Sharma, Effect of annealing temperatures on the structural and optical properties of sol–gel processed nanocrystalline BiFeO₃ thin films, *Thin Solid Films*, 524 (2012) 57-61.

[२६]K. Harish, H.B. Naik, P.P. Kumar, R. Vishwanath, G.Y. Kumar, Optical and photocatalytic properties of CdFe₂O₄ nanocatalysts: potential application in water treatment under solar light irradiation, *Arch. Appl. Sci. Res.*, 5.०१-१२ (२०१३)

- [^{ε^}]A. Manzoor, A. Afzal, M. Umair, A. Ali, M. Rizwan, M. Yaqoob, Synthesis and characterization of Bismuth ferrite (BiFeO₃) nanoparticles by solution evaporation method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 393 (2015) 269-272.
- [^{ε^}]R. Mazumder, P.S. Devi, D. Bhattacharya, P. Choudhury, A. Sen, M. Raja, Ferromagnetism in nanoscale BiFeO₃, arXiv preprint arXiv:0705.2498.(^{γ··}),
- [^{ο·}]X. Xue, G. Tan, W. Liu, H. Hao, Study on pure and Nd-doped BiFeO₃ thin films prepared by chemical solution deposition method, *Journal of Alloys and Compounds*, 604 (2014) 57-65.
- [^{ο^}]H. Singh, A. Kumar, K.L. Yadav, Structural, dielectric, magnetic, magnetodielectric and impedance spectroscopic studies of multiferroic BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics, *Materials Science and Engineering: B*, 176 (2011) 540-547.
- [^{ο^}]J. Zhao, T. Liu, Y. Xu, Y. He, W. Chen, Synthesis and characterization of Bi₂Fe₄O₉ powders, *Materials Chemistry and Physics*, 128 (2011) 388-391.
- [^{ο^}]B. Ishaq, G. Murtaza, S. Sharif, M. Azhar Khan, N. Akhtar, I.G. Will, M. Saleem, S.M. Ramay, Investigating the effect of Cd-Mn co-doped nano-sized BiFeO₃ on its physical properties, *Results in Physics*, 6 (2016) 675-682.
- [^{ο^}]F.Z. Qian, J.S. Jiang, D.M. Jiang, W.G. Zhang, J.H. Liu, Multiferroic properties of Bi_{0.8}Dy_{0.2}-xLa_xFeO₃ nanoparticles, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43 (2010) 025403.
- [^{οο}]B. Bhushan, A. Basumallick, S.K. Bandopadhyay, N.Y. Vasanthacharya, D. Das, Effect of alkaline earth metal doping on thermal, optical, magnetic and dielectric properties of BiFeO₃ nanoparticles, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42 (2009) 065004.
- [^{ο^}]N. Gao, C. Quan, Y. Ma, Y. Han, Z. Wu, W. Mao, J. Zhang, J. Yang, X.a. Li, W. Huang, Experimental and first principles investigation of the multiferroics BiFeO₃ and Bi_{0.9}Ca_{0.1}FeO₃: Structure, electronic, optical and magnetic properties, *Physica B: Condensed Matter*, 481 (2016) 45-52.
- [^{ο^}]C. Quan, Y. Ma, Y. Han, X. Tang, M. Lu, W. Mao, J. Zhang, J. Yang, X.a. Li, W. Huang, Effect of Nd substitution for Ca on crystal structure, optical and magnetic properties of multiferroic Bi_{0.9}Ca_{0.1}FeO₃, *Journal of Alloys and Compounds*, 635 (2015) 272-277.
- [^{ο^}]S. Yang, N. Yan, S. Chen, Y. Zhang, Structural and optical properties of the BiFeO₃ system multiferroic films prepared by a sol-gel method, *Ceramics International*, 41, Supplement 1 (2015) S361-S364.
- [^{ο^}]J. Zhao, X. Zhang, S. Liu, W. Zhang, Z. Liu, Effect of Ni substitution on the crystal structure and magnetic properties of BiFeO₃, *Journal of Alloys and Compounds*, 512-513 (2013) 557
- [^{^·}]K. Ahadi, A. Nemati, S.-M. Mahdavi, Conductor-insulator transition and electronic structure of Ca-doped BiFeO₃ films, *Materials Letters*, 83 (2012) 124-126.
- [^{^·}]I. Sosnowska, T.P. Neumaier, E. Steichele, Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 15 (1982) 4835.
- [^{^·}]A. Jaiswal, R. Das, K. Vivekanand, P. Mary Abraham, S. Adyanthaya, P. Poddar, Effect of Reduced Particle Size on the Magnetic Properties of Chemically Synthesized BiFeO₃ Nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 2108-2115.

[13]G. Dhir, P. Uniyal, N.K. Verma, Sol–gel synthesized BiFeO₃ nanoparticles: Enhanced magnetoelectric coupling with reduced particle size, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 394 (2015) 372-378.

[14]T.-J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, A.R. Moodenbaugh, S.S. Wong, Size-Dependent Magnetic Properties of Single-Crystalline Multiferroic BiFeO₃ Nanoparticles, *Nano Letters*, 7 (2007) 766-772.

[15]Z.X. Cheng, X.L. Wang, Y. Du, S.X. Dou, A way to enhance the magnetic moment of multiferroic bismuth ferrite, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43 (2010) 242001.

[16]P. Kumar, M. Kar, Effect of structural transition on magnetic and optical properties of Ca and Ti co-substituted BiFeO₃ ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 584 (2014) 566-572.

[17]J. Walker, P. Bryant, V. Kurusingal, C. Sorrell, D. Kuscer, G. Drazic, A. Bencan, V. Nagarajan, T. Rojac, Synthesis-phase–composition relationship and high electric-field-induced electromechanical behavior of samarium-modified BiFeO₃ ceramics, *Acta Materialia*, 83 (2015) 149-159.

Abstract

In this research the structural, morphological, optical, magnetical and di-electrical properties of pure bismuth ferrite (BiFeO_3) and dope samples synthesise by microwave method was studied. Characterization of samples was obtained by the X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), Vibrating sample Magnetometer (VSM), UV-Vis-NIR spectroscopy, and LCR meter measurement.

The powder samples are prepared by using, bismuth nitrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) solutions, ferric nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), urea acid and nitric acid.

In this study XRD pattern shows the BFO and doped samples is crystallized in rombohedral phase with space group ($R3c$) and FESEM images shows that Nano powders have clodish structure. Also it found that after doping the grain size is decreases to ~ 50 nm. Magnetice properties show that undope samples have antiferromagnetic phase but after dope with Ca, Ni magnetic properties was refine.

The band gap of samples were calculated about 1.38-2.18 eV by using of optical spectrometer data. The di-electric properties of samples also show Maxwell-Wagner phenomenon that dipoles are unable at higher than 1 kHz frequency and electric constant showe independent behaviour.

Keyword: bismuth ferrite BiFeO_3 , microwave, morphology, structural properties, optical properties, magnetic properties and dielectric properties.



Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Solid State Physics

**Synthesis and characterization of BiFeO_3
ferroelectric**

By: Ali Darbeheshti

Supervisors:

Dr Mohammad Ebrahim Ghazi

Dr Morteza Izadifard

July 2017