



# اثر جانمایی مضاعف یون های $Nd^{+3}$ و $Dy^{+3}$ بر خواص ساختاری، میکروساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت

آزاده سادات نعیمی\*<sup>۱</sup> | سیده کوثر اورنجین<sup>۲</sup> | داود ثانوی خوشنود<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علی آباد کتول، گروه فیزیک، شهرستان علی آباد کتول  
<sup>۲</sup> دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان

**چکیده:** در این پروژه نانوذرات  $Bi_{0.6}Dy_{0.4-x}Nd_xFeO_3$ ، با مقادیر  $x=0.1, 0.2, 0.3$  و  $0.4$  به روش سل ژل تهیه و سنتز شده‌اند. خواص ساختاری، میکروساختاری و مغناطیسی این نانوذرات با استفاده از آزمون‌های پراش اشعه‌ی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و مغناطش‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. برازش الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها، نشان می‌دهد که یک انتقال فاز از لوزی رخ با گروه فضایی  $R3c$  به راستگوشی با گروه فضایی  $pnma$  رخ داده است. آرایش دیسپرزیم و نئودیمیوم در جایگاه بیسموت موجب کاهش پارامترهای شبکه، اندازه‌ی بلورک‌ها و حجم سلول واحد می‌شود. تصاویر FE-SEM نیز کاهش اندازه ذرات را نشان می‌دهد. حلقه‌ی پسماند مغناطیسی نانوپودرها نشان دهنده‌ی بهبود خواص مغناطیسی نانوذرات است و یک رفتار شبه فرومغناطیسی را نشان می‌دهند. بیشترین مغناطش اشباع مربوط به نمونه  $x=0.1$  با مقدار  $2.9509 \text{ emu/gr}$  و کمترین مغناطش هم مربوط به نمونه  $x=0.4$  با مقدار  $0.2640 \text{ emu/gr}$  است. نتایج مغناطیسی بر اساس زوایای پیوندی Fe-O-Fe و مقدار ممان مغناطیسی یونهای خاکی نادر دیسپرزیم و نئودیمیوم مورد بحث قرار گرفت.

**واژگان کلیدی:** فریت بیسموت نانوذرات، سل ژل، مغناطش.

azadehnaeimi@aliabadiu.ac.ir

## ۱- مقدمه

مطالعه قرار گرفته است [۳ و ۴]. خواص مغناطیسی و الکتریکی فریت بیسموت اولین بار توسط اسمولنسکی و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت [۵]. رفتار مغناطیسی  $BiFeO_3$  ناشی از الکترون‌های اوربیتال نیمه پر یون‌های  $Fe^{3+}$  است که منجر به پادفرومغناطیس نوع G می‌شود و رفتار فروالکتریکی ناشی از الکترون تنهای  $6s^2$  بیسموت است [۶]. در پایین دمای  $T_N$ ، نظم مغناطیسی BFO دو نوع است. اولی یک نظم کوتاه‌برد است که زیرشبکه‌ی  $Fe^{3+}$  یک ساختار پادفرومغناطیس نوع G را نشان می‌دهد. دومی یک نظم بلند برد است که ساختار اسپین چرخان در راستای [۱۰ ۱] شش‌گوشی با یک طول موج به بزرگی  $\lambda=62 \text{ nm}$  نوسان می‌کند و موجب صفر شدن مغناطش در مقیاس

مواد چند فروئی دارای دو یا تعداد بیشتری نظم‌های فروئیکی شامل فروالکتریسیته، فرومغناطیس و فروالاستیک هستند. این مواد کاربردهای وسیعی در زمینه‌ی ذخیره‌ی اطلاعات، حسگرها و دستگاه‌های اسپین‌ترونیک دارند. ترکیب چندفروئی فریت بیسموت دارای ساختار پروسکایت (می‌توان با فرمول عمومی  $ABO_3$  نشان داد) اعوجاج یافته‌ی لوزی رخ با گروه فضایی  $R3c$  است [۱ و ۲]. در میان چندفروئی‌ها (BFO)  $BiFeO_3$  به علت دمای کوری فروالکتریک بالا ( $T_c = 830^\circ C$ ) و دمای نیل پادفرومغناطیس نوع G ( $T_N = 310^\circ C$ ) به طور گسترده مورد

در این پروژه نانوذرات  $\text{Bi}_{0.6}\text{Dy}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0/4, 0/3, 0/2, 0/1$ ) به روش سل ژل سنتز شده‌اند. مواد اولیه بر اساس استوکیومتری مناسب با ۴ درصد بیسموت اضافی به منظور جبران تبخیر آن در مراحل سنتز، در مقدار معینی آب یونیزه حل شد. از اسید سیتریک و اتیلن گلیکول به عنوان کمپلکس ساز و پلیمرساز استفاده شد. ژل حاصل به مدت دو ساعت در دمای ۲۰۰ درجه خشک گردید. نانوپودرها به ترتیب در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک و دو ساعت پخت و بازپخت شدند.

جهت بررسی ساختاری نانوپودرهای حاصل از دستگاه پراش اشعه-X با مشخصات (Advance Bruker D8) و تابش تک‌فام  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1/5406 \text{ \AA}$ ) در گستره  $2\theta$  بین ۱۰ تا ۷۰ درجه و با گام‌های ۰/۰۶ درجه در دمای اتاق استفاده شد. الگوهای پراش پرتو X با روش ریتولد و با استفاده از نرم‌افزار Fullprof مورد برازش قرار گرفت.

اندازه و مورفولوژی نانوذرات به وسیله میکروسکوپ الکترونی (LEO 912 AB, Carl Zeiss SMT, Germany, 120 kV) مورد بررسی قرار گرفت و خواص مغناطیسی این نانوپودرها به وسیله دستگاه مغناطش‌سنج ارتعاشی (VSM) با مشخصات (Lakeshore 7400) در دمای اتاق انجام پذیرفت.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- خواص ساختاری

هدف اصلی ما در این پروژه بررسی تأثیر یون‌های دیسپریزوم و نئودیمیوم بر نانوذرات فریت بیسموت می‌باشد. در راستای رسیدن به این هدف، مقادیر متفاوت از پیش‌ماده‌ها به منظور رسیدن به اطلاعات دقیق و جامع‌تر مورد سنتز قرار گرفت. شکل ۱ الگوهای پراش نانوذرات  $\text{Bi}_{0.6}\text{Dy}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  را در دمای اتاق نشان می‌دهد. با استفاده از نرم‌افزار Xpert طیف به دست آمده از نمونه‌ها با طیف‌های سایر نمونه‌های ثبت شده مقایسه شد که حاکی از عدم حضور یا وجود مقدار ناچیزی ناخالصی در نمونه‌ها است و نمونه‌ها تقریباً تک‌فاز می‌باشند. از طرفی یکسان بودن شاخص‌های میلر مربوط به دسته صفحات پراشی نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌ها دارای یک ساختار بلوری هستند. در میان این ناخالصی‌ها،

ماکرو سکویپیک می‌شود. از سوی دیگر BFO یک جریان نشتی بزرگ را به علت ناخالصی‌ها، نقایص و تهی‌جای اکسیژن نشان می‌دهد که موجب محدود شدن کاربردهای آن می‌شود [۷ و ۸].

یون‌های حاکی نادر و قلیایی حاکی می‌توانند به عنوان آلاینده به جای یون بیسموت و یون‌های فلزات واسطه به جای یون آهن در فریت بیسموت جان شانی شده و خواص الکتریکی و مغناطیسی فریت بیسموت را بهبود دهند. به طور خاص یون‌های حاکی نادر برای فرونشانی و تخریب ساختار اسپین چرخان در  $\text{BiFeO}_3$  مفید هستند [۹-۱۱]. در مطالعه‌ی حاضر، تأثیر جانشانی مضاعف یون‌های حاکی نادر  $\text{Dy}^{3+}$  و  $\text{Nd}^{3+}$  به خواص ساختاری، میکروساختاری و مغناطیسی فریت بیسموت مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

جهت تهیه و سنتز، مواد اولیه با خصوصیات زیر مورد استفاده قرار گرفت:

نیترات بیسموت [ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]: پودر سفید رنگ، ساخت شرکت Merck، خلوص ۹۹ درصد

نیترات دیسپریزیوم [ $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]: پودر سفید رنگ، ساخت شرکت Merck، خلوص ۹۹ درصد

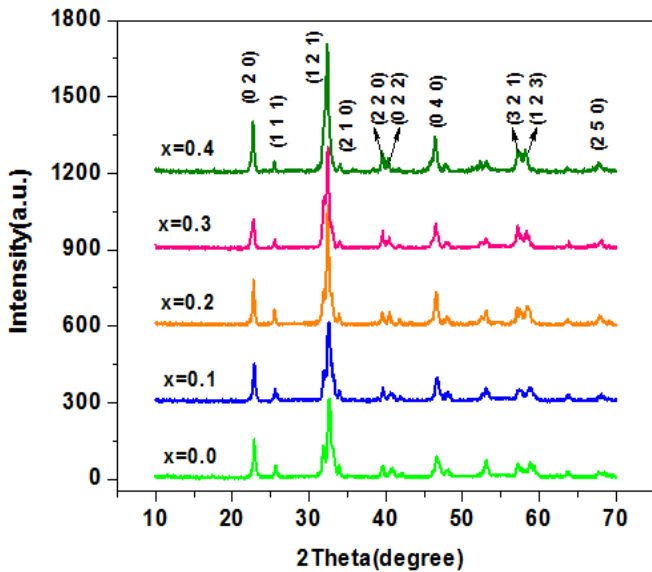
نیترات نئودیمیوم [ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]: پودر یاسی رنگ، ساخت شرکت Merck، خلوص ۹۹ درصد

نیترات آهن [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ]: بلور کرم رنگ، ساخت شرکت Merck، خلوص ۹۹ درصد

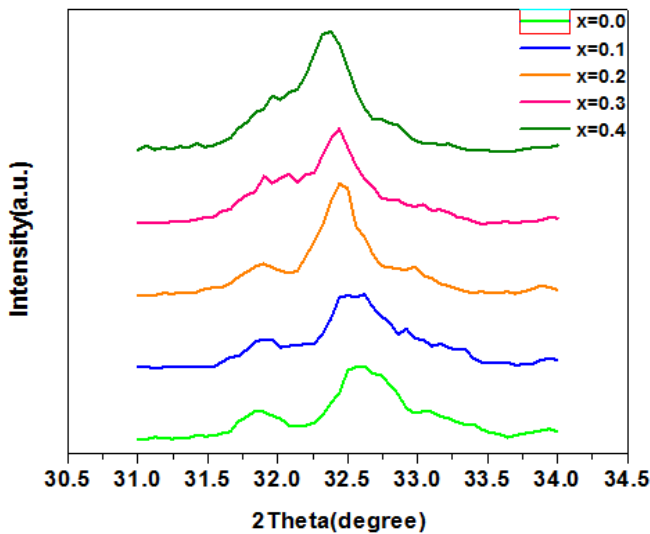
تجهیزات شامل: ترازوی اندازه‌گیری با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم، هات پلیت، بشر ۲۵۰ و ۵۰۰ میلی‌لیتر، هم‌زن مغناطیسی، درپوش شیشه‌ای، pH متر، کوره خشک‌کن جهت خشک کردن نمونه‌ها و کوره حرارتی جهت پخت و بازپخت نانوپودرها مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲-۲- روش آزمایش

انجام شده تأیید می‌کند که ساختار نمونه‌ها راست‌گوشی با گروه فضایی pnma است.



شکل ۱: نمودار پراش پرتو X نانوپودرهای  $\text{Bi}_{0.6}\text{Dy}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  در دمای اتاق.



شکل ۲: بزرگ‌نمایی قله اصلی طیف پراش پرتو X نانوپودرهای  $\text{Bi}_{0.6}\text{Dy}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  در دمای اتاق.

این نتیجه در توافق با پژوهش‌های قبلی است که نشان می‌دهد جانشانی عناصر خاکی نادر با آلایش زیاد، باعث گذار فاز از ساختار لوزی‌رخ به راست‌گوشی می‌گردد [۱۴ و ۱۵]. شعاع یونی کوچک‌تر  $\text{Dy}^{3+}$  و  $\text{Nd}^{3+}$  نسبت به  $\text{Bi}^{3+}$  موجب کاهش پارامترهای شبکه، حجم سلول واحد، گذار فاز، کاهش فاکتور تلورانس و افزایش زاویه-ی انحراف می‌شود. بر اثر آن پیوندگاه Fe-O فشرده و پیوندگاه Bi/Dy/Nd/O کشیده خواهد شد و وقتی اعوجاج بیش از حد شود،

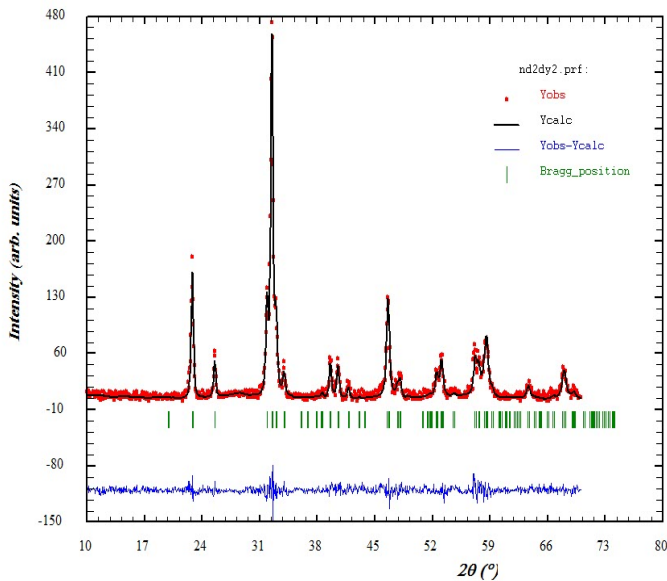
به طور معمول فاز ناخالصی  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  به دلیل زودتر تبخیر شدن بیسموت نسبت به سایر عناصر و ازدیاد عنصر آهن در طی مراحل سنتز شکل می‌گیرد که برای رفع این مشکل ۴ درصد به میزان استوکیومتری بیسموت اضافه شد.

شکل ۲ بزرگ‌نمایی قله‌ی اصلی طیف پراش پرتو X نمونه‌ها را در محدوده‌ی  $2\theta \leq 34 \leq 31$  نشان می‌دهد. چنان‌چه این دو یون در ساختار به جای آهن قرار گرفته بودند، به علت تفاوت شعاعی زیادی که بین این عناصر وجود دارد، می‌بایست براساس قانون براگ طیف جابه‌جایی زیادی به سمت زوایای کوچک‌تر پیدا میکرد، که چنین تفاوتی مشاهده نمی‌شود در نتیجه جانشانی یون‌های  $\text{Dy}^{3+}$  و  $\text{Nd}^{3+}$  در جایگاه  $\text{Bi}^{3+}$  منطبق بر فرضیات ما و تأیید کننده‌ی آن است.

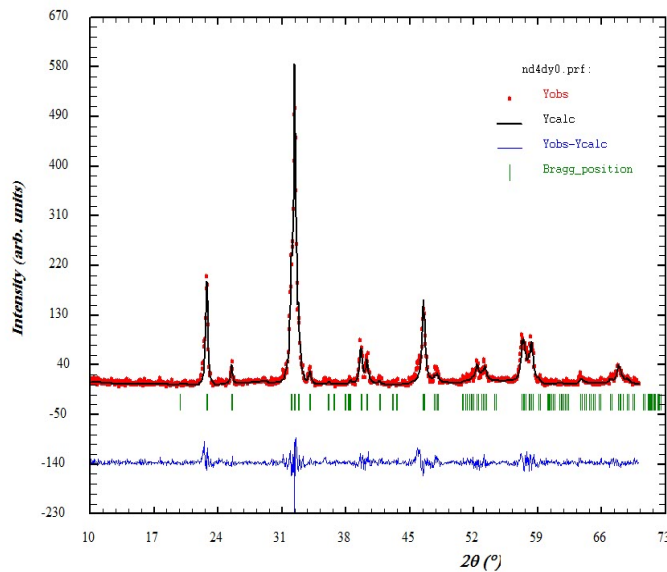
براساس معیار سنجش شانون بیشتر بودن مقدار عددی نسبت شعاع‌های یونی، از ۰٫۵۹، به عنوان نسبت شعاعی مناسب برای جانشانی ذره در ساختار شناخته می‌شود. مقدار عددی نسبت شعاع-های یونی Bi-Nd و Bi-Dy بیشتر از ۰٫۵۹ است، یعنی دو آلاینده به درون ساختار BFO نفوذ کرده و جانشین Bi شده‌اند و در فواصل بین اتمی درون شبکه‌ی بلور قرار نگرفته‌اند و به دلیل اختلاف زیاد شعاع یونی آن‌ها با آهن، در جایگاه آهن قرار نمی‌گیرند.  $\text{Dy}^{3+}$  و  $\text{Nd}^{3+}$  با داشتن شعاع یونی به ترتیب  $0.912 \text{ \AA}$  و  $0.983 \text{ \AA}$  جایگزین یون  $\text{Bi}^{3+}$  با شعاع یونی  $1.17 \text{ \AA}$  می‌شوند [۱۲ و ۱۳]. از آن جایی که شعاع یونی این دو عنصر نسبت به بیسموت کوچک‌تر می‌باشد، در نتیجه جانشانی آن‌ها طبق قانون براگ ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ) باعث جابه‌جایی دسته صفحات به زوایای بالاتر و در نتیجه انقباض شبکه می‌شود. در نتیجه جانشانی دو یون دیسپرزیم و نئودیمیم در جایگاه یون بیسموت موجب انقباض شبکه، کاهش ثابت‌های شبکه و در نتیجه کاهش حجم سلول می‌شود.

در ادامه با برازش مناسب داده‌ها با استفاده از تحلیل ریتولد نرم‌افزار Fullprof به بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های موردنظر می‌پردازیم. گزارشات قبلی مؤید آن است که فریت بیسموت دارای ساختار لوزی‌رخ با گروه فضایی R3c است [۱ و ۲]. تصاویر ۳ و ۴ برازش نانوذرات را به ازای  $x=0.2$  و  $x=0.4$  نشان می‌دهد. برازش

شده باشد و بنابراین مقادیر اندازه دانه‌ها بیشتر از مقادیر به دست آمده برای اندازه بلورک‌ها می‌باشد.



شکل ۳: نمودار برازش پرتو X نمونه‌ی  $\text{Bi}_{0.60}\text{Dy}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{FeO}_3$  به وسیله‌ی نرم‌افزار Fullprof با گروه فضایی pnma.



شکل ۴: نمودار برازش پرتو X نمونه‌ی  $\text{Bi}_{0.60}\text{Nd}_{0.4}\text{FeO}_3$  به وسیله‌ی نرم‌افزار Fullprof با گروه فضایی pnma.

به علاوه جانشانی یون‌های دیسپرزیم و نئودیمیوم موجب کاهش در اندازه‌ی دانه‌ها شده، همان‌گونه که باعث کاهش در اندازه‌ی بلورک‌ها شد. استفاده از روش سل‌ژل و دمای پخت به نسبت پایین و کوچک‌تر بودن شعاع یونی  $\text{Dy}^{3+}$  و  $\text{Nd}^{3+}$  نسبت به  $\text{Bi}^{3+}$  می‌تواند از عوامل کاهش ابعاد این دانه‌ها باشد [۱۲ و ۱۵]. توزیع یکنواخت مواد نیز حاکی از خلوص بالای این مواد است.

گذار ساختاری از لوزی‌رخ به راست‌گوشی اتفاق می‌افتد. نتایج حاصل از این برازش‌ها شامل گروه فضایی، حجم سلول و ثابت‌های شبکه (a, b و c) در جدول ۱ گردآوری شده است. اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از رابطه‌ی دبی-شرر محاسبه شده و مقادیر حاصل از آن نیز در جدول ۱ فهرست شده است.

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

در رابطه‌ی بالا  $K \sim 0.9$ ،  $\lambda$  طول موج اشعه‌ی X و برابر با  $1.5406 \text{ \AA}$  زاویه‌ی پراش و  $\beta$  نیم پهنای مقدار بیشینه است [۱۴].

### ۳-۲- خواص میکروساختاری

برای بررسی ریخت‌شناسی سطحی نانوذرات و تشخیص ابعاد دانه‌ها از تصاویر FE-SEM استفاده می‌شود. تصاویر FE-SEM مربوط به نانوذرات  $x=0.1$  و  $x=0.3$  در شکل ۵ نشان داده شده است.

این تصاویر نشان می‌دهد که نانوذرات از دانه‌ها با ابعاد و اندازه‌های متفاوت تشکیل شده است. تحلیل این تصاویر با استفاده از نرم‌افزار Digimizer، تطبیق آن با تابع Lognormal و در نهایت استفاده از روابط زیر حاصل می‌شود:

$$\langle D \rangle = D_0 \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right) \quad (2)$$

$$\sigma_D = \langle D \rangle [\exp(\sigma^2) - 1]^{1/2} \quad (3)$$

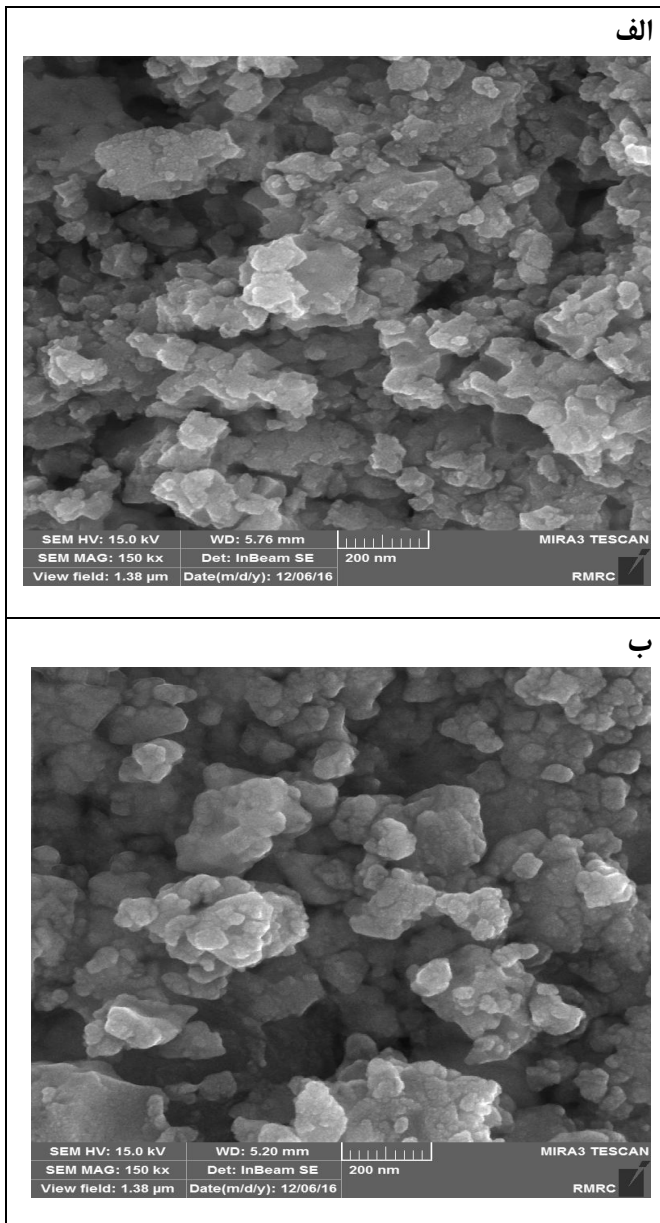
که  $\langle D \rangle$  و  $\sigma_D$  به ترتیب نشان دهنده‌ی میانگین اندازه دانه‌ها و انحراف معیار می‌باشند. با استفاده از روابط بالا مقدار اندازه دانه برای نمونه‌های  $x=0.1$  و  $x=0.3$  به ترتیب برابر  $30.8$  و  $40.1$  نانومتر می‌باشد.

شکل‌های ۶ و ۷ منحنی‌های توزیع اندازه ذرات نمونه‌های  $x=0.1$  و  $x=0.3$  را نشان می‌دهد که از منحنی‌ها نیز می‌توان استنتاج کرد که بیشترین توزیع اندازه ذرات در بازه‌ی  $30-40 \text{ nm}$  می‌باشد. این مقادیر با اندازه بلورک محاسبه شده با استفاده از رابطه‌ی دبی-شرر در توافق است زیرا یک دانه می‌تواند از چندین بلورک تشکیل

جدول ۱: گروه فضایی، ثابت‌های شبکه (a و b و c)، حجم سلول واحد (V) و اندازه بلورک‌های نانوذرات  $\text{Bi}_{0.6}\text{Dy}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ .

نمونه (x)	گروه فضایی	پارامترهای شبکه (Å)	حجم سلول (Å <sup>3</sup> )	اندازه بلورک (nm)
x=0/0	pnma	a= ۵,۶۱۶۷ b= ۷,۷۳۵۶ c= ۵,۴۰۰۷	۲۳۴,۶۶	۱۰
x=0/1	pnma	a= ۵,۶۰۹۹ b= ۷,۷۷۳۸ c= ۵,۴۰۳۶	۲۳۵,۶۵	۱۱
x=0/2	pnma	a= ۵,۶۱۳۱ b= ۷,۷۸۷۲ c= ۵,۴۲۷۲	۲۳۷,۲۰	۳۱
x=0/3	pnma	a= ۵,۵۹۲۳ b= ۷,۸۰۰۹ c= ۵,۴۲۷۰	۲۳۶,۷۶	۱۱
x=0/4	pnma	a= ۵,۵۹۰۳ b= ۷,۸۱۴۹ c= ۵,۴۵۶۸	۲۳۸,۴۰	۱۴

مغناطش اشباع (۲,۶۲۵۵ emu/gr) را به خود اختصاص داده است. کمترین مغناطش هم مربوط به نمونه‌ی  $x=0/4$  (۰,۲۶۴۰) است. یون‌های  $\text{Dy}^{3+}$  و  $\text{Nd}^{3+}$  نقش به‌سزایی در افزایش مغناطش نانوذرات ایفا کرده‌اند و چندین دلیل در بهبود مغناطش با جانمایی این یون‌ها دخیل است.



شکل ۵: تصاویر FE-SEM برای نمونه‌های  $\text{Bi}_{0.6}\text{Dy}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  به ازای الف)  $x=0/1$  و ب)  $x=0/3$ .

$\text{Dy}^{3+}$  یونی است که از نظر مغناطیسی فعال است و ممان مغناطیسی بزرگی (۱۰/۶ - ۱۰/۲ μ B) دارد. در اینجا سه برهم-کنش شامل Fe-O-Fe، Dy-O-Fe و Dy-O-Dy وجود دارد که

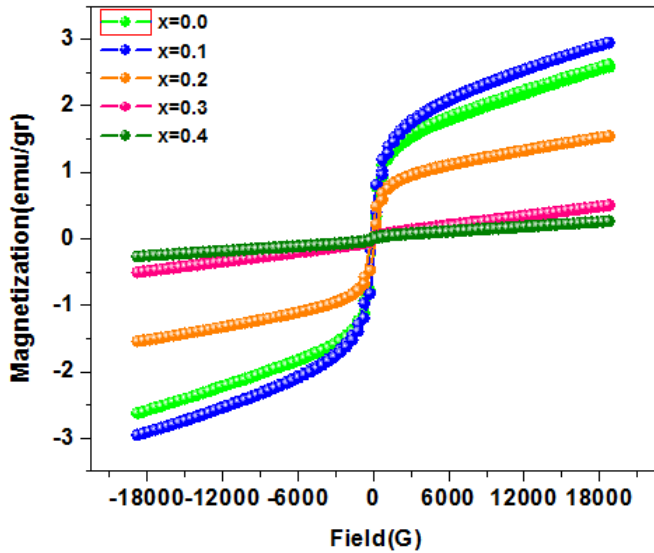
### ۳-۳- خواص مغناطیسی

خواص مغناطیسی این نانوپودرها به وسیله‌ی دستگاه مغناطش‌سنج ارتعاشی (VSM) با مشخصات Lakeshore (۷۴۰۰) در دمای اتاق اندازه‌گیری شد.

شکل ۸ منحنی پسماند مغناطیسی نانوپودرهای  $\text{Bi}_{0.6}\text{Dy}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  را در دمای اتاق نشان می‌دهد و فهرست پارامترهای مغناطیسی ناشی از آن در جدول ۲ گردآوری شده است. فریت بیسموت ذاتاً یک پادفرم مغناطیس و بدون حلقه پسماند مغناطیسی است [۱۶]. جانمایی یون‌های دیسپرزیم و نئودیموم موجب تغییر خواص مغناطیسی این ماده می‌شود. براساس آن نمونه‌ی  $x=0/1$  بیشترین مغناطش اشباع (۲,۹۵۰۹ emu/gr) و کمترین وادارندگی (۱۶۷/۰۸ G) را دارد. پس از آن نمونه‌ی  $x=0/0$  بالاترین میزان

برهم کنش Dy-O-Dy و Dy-O-Fe نسبت به Fe-O-Fe  
ضعیف تر

برهم کنش Dy-O-Dy و Dy-O-Fe نسبت به Fe-O-Fe  
ضعیف تر

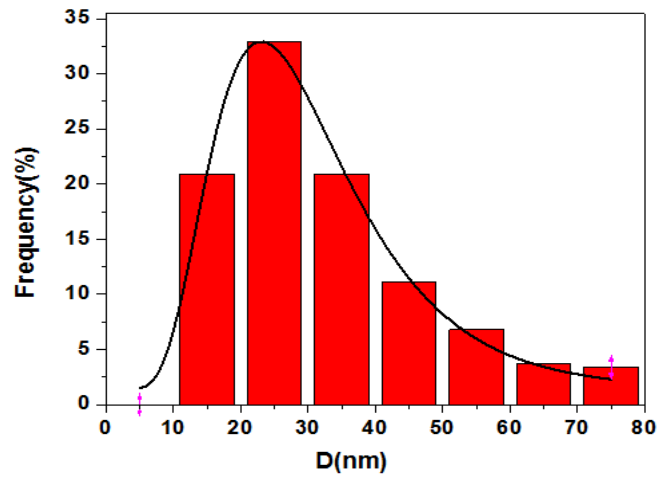


شکل ۱: منحنی پسماند نانوپودرهای  $\text{Bi}_{0.6}\text{Dy}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ .

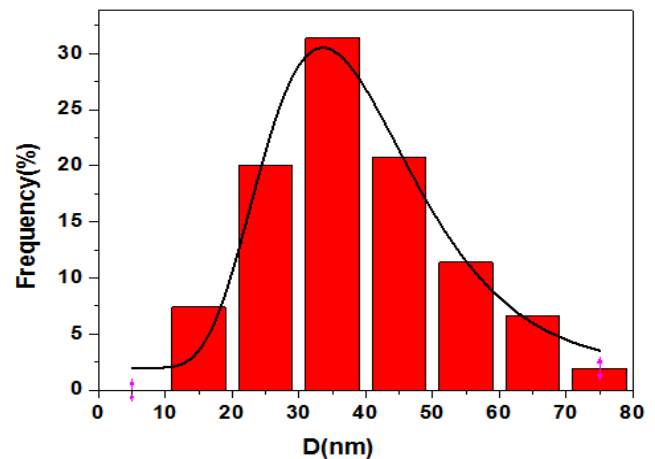
جدول ۲: پارامترهای مغناطیسی نانوپودرهای  $\text{Bi}_{0.6}\text{Dy}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ .

نمونه (X)	$H_c$ (G)	$M_s$ (emu/gr)	$M_r$ (emu/gr)
$x=0.0$	۱۸۵/۱۰	۲/۶۲۵۵	۰/۳۳۲۶
$x=0.1$	۱۶۷/۰۸	۲/۹۵۰۹	۰/۳۳۸۰
$x=0.2$	۱۷۹/۳۸	۱/۵۴۴۵	۰/۲۰۸۳
$x=0.3$	۲۱۱/۱۸	۰/۵۰۵۶	$۲۲/۰۳۵ E^{-3}$
$x=0.4$	۱۷۴/۶۱	۰/۲۶۴۰	$۱۳/۷۷۹ E^{-3}$

با جانشانی یون‌های دیسپرزیم و نئودیمیوم میدان وادارندگی کاهش می‌یابد. میدان وادارندگی در مواد مغناطیسی اساساً از ناهمسانگردی مغناطوبلوری و مغناطوالاستیک ناشی می‌شود پس می‌توان تغییرات میدان وادارندگی با تغییرات غلظت را به تغییر در ساختار بلوری نسبت داد [۱۸]. کاهش در میدان وادارندگی ( $H_c$ ) با بالا رفتن میزان آلایش دیسپرزیم و نئودیمیوم تأثیری مثبت در جهت کاربردی‌تر شدن این ترکیبات دارد. زیرا تولید تجهیزاتی را میسر



شکل ۶: منحنی توزیع ذرات نمونه  $x=0.1$ .



شکل ۷: منحنی توزیع ذرات نمونه  $x=0.3$ .

است در نتیجه در این جا نقش طول پیوند و زوایای پیوندی Fe-O-Fe اهمیت بیشتری دارد. علت افزایش مغناطش در نمونه‌ی  $x=0.1$  را می‌توان به افزایش انحراف زوایای پیوندی Fe-O-Fe از  $180^\circ$  درجه نسبت داد. این افزایش انحراف و کاهش زاویه‌ی پیوندی موجب افزایش رفتار فرومغناطیسی در نمونه می‌شود. در نمونه‌ی  $x=0.2$  مجدداً انحراف زاویه کمتر و به  $180^\circ$  درجه نزدیک می‌شود که باعث می‌شود به سمت رفتار پادفرومغناطیسی کشیده شود و مغناطش کاهش یابد. با توجه به جدول ملاحظه می‌گردد که یون‌های دیسپرزیم نسبت به نئودیمیوم نقش مهم‌تری در افزایش مغناطش دارند که این به دلیل بزرگ‌تر بودن ممان مغناطیسی ( $\mu_B$ )

در تخریب آلودگی‌های آلی" و با حمایت دانشگاه آزاد اسلامی واحد علی آباد کتول انجام شد.

می‌سازد که با حضور میدان‌های ضعیف‌تر می‌تواند تغییر در جهت مغناطیسی را بروز دهند [۱۹ و ۲۰].

## مراجع

[1] I. Sosnowskat, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele, "Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite," J. Phys. C: Solid State Phys. 15, 4835-4846, 1982.

[2] J. R. Teague, R. Gerson, W. J. James, "Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO<sub>3</sub>," Solid State Communications 8, 1073-1074, 1970.

[3] R. S. Palai, H. Katiyar, P. Schmid, S. J. Tissot, J. Clark, S. A. T. Robertson, G. Redfern, " $\beta$  phase and  $\gamma$ - $\beta$  metal-insulator transition in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>," Phys. Rev. B, 77, 014110-11, 2008.

[4] V. Kumar, A. Gaur, R. Kotnala, "Anomalous dielectric response with suppression in Neel temperature of Bi<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0≤x≤0.07) Ceramics," J. Alloys Compd. 551, 410-414, 2013.

[5] D. Khomskii, "Classifying multiferroics: Mechanisms and effects," Physics, 2, 20, 2009.

[6] R. Guo, L. Fang, W. Dong, F. Zheng, M. Shen, "Enhanced photocatalytic activity and ferromagnetism in Gd doped BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles," J Phys Chem C 114, 21390-21396, 2010.

[7] A.K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J.B. Dadson, G.B. Loutts, P. Bhattacharya, Katiyar, J. Zhang, D.J. Sellmyer, U.N. Roy, Y. Cui, A. Burger, "Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic BiFeO<sub>3</sub>," J. Appl. Phys. 97, 093903-7, 2005.

[8] Y.P. Wang, L. Zhou, M.F. Zhang, X.Y. Chen, J.M. Liu, Z.G. Liu, "Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO<sub>3</sub> ceramics synthesized by rapid liquid sintering," Appl. Phys. Lett. 84, 1731-3, 2005.

[9] I. O. Troyanchuk, O. S. Mantytskaya, A. N. Chobot, N. V. Tereshko, "Magnetic properties of multiferroics Bi<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>FeO<sub>3-x/2</sub> (A=Ca, Sr, Pb, Ba)," Phys. Solid State 51, 2105-2108, 2009.

## ۴- نتیجه‌گیری

پژوهش حاضر به سنتز و بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت با جانشانی هم‌زمان دیسپرزیم و نئودمیوم و به روش سل‌ژل پرداخته است.

نتایج حاصل از پراش اشعه‌ی X با استفاده از نرم‌افزارهای Xpert و Fullprof مورد بررسی قرار گرفت که نشان دهنده‌ی گذار فاز از ساختار لوزی‌رخ با گروه فضایی R3c به ساختار راست‌گوشی با گروه فضایی pnma می‌باشد.

با جانشانی در جایگاه بیسموت شاهد جابه‌جایی قله‌ی اصلی به سمت زوایای بالاتر، کاهش پارامترهای شبکه، حجم سلول و کاهش ناخالصی‌ها هستیم. این کاهش حجم و ابعاد به دلیل کم‌تر بودن شعاع یونی Dy<sup>3+</sup> و Nd<sup>3+</sup> نسبت به Bi<sup>3+</sup> است. با جانشانی اندازه بلورک‌ها و اندازه دانه نیز کاهش می‌یابد که به دلیل کم‌تر بودن شعاع یونی دیسپرزیم و نئودمیوم نسبت به بیسموت و هم-چنین دمای پایین اتخاذ شده هنگام کلسینه است. کاهش اندازه‌ی بلورک‌ها، کاهش پارامترهای شبکه و حجم سلول واحد و کاهش ناخالصی‌ها نشان‌دهنده‌ی بهبود خواص ساختاری و میکروساختاری نانوذرات می‌باشد.

جانشانی Dy و Nd موجب افزایش مغناطش اشباع نانوذرات شد. کوچک‌تر بودن شعاع یونی عناصر جانشانی شده موجب اعجاج شبکه می‌شود و یک تنش را به سیستم اعمال می‌کند که در پی آن ساختار اسپین چرخان تخریب و مغناطش نهفته آزاد می‌شود.

## تشکر و قدردانی

این مطالعه در قالب طرح تحقیقاتی مصوب با عنوان "کاربرد کاتالیست‌های جاذب نور مرئی بر پایه فریت بیسموت نانو ساختار

Bi<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> multiferroics,” Journal of Physics D: Applied Physics, 45, 125002, 2012.

[20] S. Chauhan, M. Arora, P. C. Sati, S. Chhoker, S. C. Katyal, M. Kumar, “Structural, vibrational, optical, magnetic and dielectric properties of Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> nanoparticles,” Ceramics International 39, 6399, 2013.

[10] I. Sosnowska, R. Przenioso, P. Fischer, V. A. Murashov, “Neutron diffraction studies of the crystal and magnetic structures of BiFeO<sub>3</sub> and Bi<sub>0.93</sub>La<sub>0.07</sub>FeO<sub>3</sub>,” J. Magn. Mater. 160, 384-385, 1996.

[11] V. R. Palkar, C. Kundaliya Darshan, S. K. Malik, “Effect of Mn substitution on magnetoelectric properties of bismuto ferrite system,” J. Appl. Phys. 93, 4337-4339, 2003.

[12] A. Shabbir, Z. A. Gilani, A. Nawaz, M. F. Warsi, M. A. Khan, S. Nazir, M. F. A. Aboud, “Enhanced dielectric and photocatalytic behaviour of Dy-Co co-doped multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles,” Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 11, 1189-1195, 2016.

[13] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” Acta crystallogr. A 32, 751-767, 1976.

[14] M. Arora, P. C. Sati, S. Chauhan, H. Singh, K. L. Yadav, S. Chhoker, M. Kumar, “Structural, Magnetic and optical properties of Bi<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by sol-gel method,” Materials Letters 96, 71-73, 2013.

[15] D. Wang, M. Wang, F. Liu, Y. Cui, Q. Zhao, H. Sun, H. Jin, M. Cao, “Sol-gel synthesis of Nd-doped BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic and its characterization,” Ceramics International 41, 8768, 2015.

[16] S. k. Pradhan, B.K. Roul, Improvement of multiferroic and leakage property in monophasic BiFeO<sub>3</sub>, Physical B, 406, 3313, 2011.

[17] H. Lueken, “Course of lectures on magnetism of lanthanide ions under varying ligand and magnetic fields,” Institute of Inorganic Chemistry, RWTH Aachen University, 6, 2008.

[18] H. W. Zhang, T. Y. Zhao, J. Zhang, C. B. Rong, S. Y. Zhang, B. G. Shen, L. Li, L. G. Zhang, “Large coercivity in nanocrystalline TbMn<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub> permanent magnets prepared by mechanical milling,” Journal of Physics D: Applied Physics 36(15), 1769, 2003.

[19] G. Lazenka, Zhang, J. Vanacken, I. Makoed, A. Ravinski, V. Moshchalkov, “Structural transformation and magnetoelectric behaviour in





# Influence of $\text{Nd}^{+3}$ and $\text{Dy}^{+3}$ Ions CO-Doped on Structural and Microstructural and Magnetic Properties of Bismuth Ferrite Nanoparticles

A. S. Naeimi<sup>\*1</sup>, K. Oranjin<sup>2</sup>, D. Sanavi khoshnoud<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of physics, Aliabad Katoul Branch, Islamic Azad University, Aliabad Katoul, Iran

<sup>2</sup> Department of physics, Semnan University, Semnan

**Abstract:** In this work  $\text{Bi}_{0.6}\text{Dy}_{0.4-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  and  $0.4$ ) nanoparticles have been prepared and synthesized by sol-gel method. The structural, microstructural and magnetic peroperties of these nanoparticles were measured by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature. The analysis of X-ray diffraction patterns of nonoparticles show that a phase transition occurs from rhombohedral with  $R3c$  space group to orthorhombic with  $pnma$  space group. Substitution of Dy and Nd ions in Bi site reduces the lattice parameters, the unit cell volume and the nanocrystalline size of all compounds. FE-SEM images also show a decrease in particle size. The magnetic hystersis loop of the samples represent improvement in the magnetic properties of nanoparticles and a weak ferromagnetic behavior. The highest and lowest saturation magnetization occur in samples for  $x=0.1$  and  $x=0.4$  with the value of 2.9509 and 0.2640 emu/gr, respectively. The results of magnetic behaviour were discucced based on the bond angle of Fe-O-Fe and the magnetic moment of Dy and Nd rare earth ions.

**Keywords:** Bismuth ferrite, Nanoparticles, Sol-gel, Magnetization