www.nanomeghyas.ir سال سوم اشبارهی دوم اتابستان ۱۳۹۵

ەمقياس

اثر انتقال ساختار بر ویژگی مغناطیسی فریت بیسموت آلاییده با La و Y

مرضيه ناظميان | داود ثانوى خشنود*

دانشگاه سمنان، دانشکده فیزیک، سمنان، ایران

چکیدہ

> واژگان کلیدی: گذار ساختاری، سل-ژل، فریت بیسموت، مغناطش، نانوذرات

۱ مقدمه

(ABO₃) ترکیبات اکسید فلزات واسطه با ساختار پروسکایت ($_{3}$ ABO) موادی هستند که با تنوع بالا، کاربردهای فیزیکی جذابی را به خود اختصاص می دهند. در این مواد اعوجاج شبکه نقش مهمی را در ویژگیهای فیزیکی بازی می کند. برای مثال ترکیبات اکسید منگنات (X = Ca, Sr) لا نمی توان تنها توسط مکانیسم تبادلی مورد بحث قرارداد، بلکه این ترکیبات به طور مکانیسم تبادلی مورد بحث قرارداد، بلکه این ترکیبات به طور ساختار هشتوجهی MnO₄ هستند [۱]. گزارشات بیان داشته که در سیستم X = Ca, Sr مول یوند یک الکترون می توان تنها توسط تعده تحت تأثیر جفت شدگی الکترون می توان داشته که تعده تحد تأثیر جفت شدگی این درون می تواند بدون ساختار هشتوجهی X = Ca, Sr مکانیسم تبادلی مورد بحث قرارداد، بلکه این ترکیبات به طور تعمده تحد تأثیر جفت شدگی الکترون می توان داشته که تعده تحد تأثیر حفت شدگی الکترون می تواند بدون ساختار هشت وجهی X = Ca, Sr مکانیس می تواند بدون ما تواند بدون می تواند بدون می تواند بدون می تواند بدون مختلف در سیستم در حد الکترون ها و تنها به وسیله زوایای پیوندی مختلف V-O-V در چرخش هشت وجهی X

نخستین محاسبات ساده پیشبینی میکند که اعوجاج هشت-وجهی ایجاد شده به وسیله کشش زیرلایه، ویژگیهای مغناطیسی و الکتریکی لایه نازک SrRuO را تحت تأثیر قرارمی دهد [۳]. در این میان، فریت بیسموت (BiFeO₃) به عنوان تنها ماده مولتی فروئیکی که خاصیت فروالکتریکی و آنتی فرومغناطیسی را در دمای اتاق دارد (T_N = ۸۳۰° C) و T_N = ۸۳۰° C) و اعوجاج هشت-وجهي FeO₆ آن مي تواند خاصيت الكتريكي و مغناطيسي را تغییر دهد، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۴]. فرمول بندی برای واحد شبکه پروسکایت به صورت ABO, است که در آن اتم A در مرکز واحد شبکه و با مشخصات $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ و اتم B در گوشههای واحد شبکه با مشخصات (۰۰۰) قرار داشته و اتمهای اکسیژن بین دو اتم A و B در مکان ($\cdot \cdot \cdot \cdot$) قرار می گیرد. به عبارت دیگر کاتیون B با شش اکسیژن اطرافش یک هشت وجهی BO₆ را ایجاد میکند. ساختار پروسکایت ساده، مربعی است (مانند ساختار ترکیب SrTiO₃ با گروه فضایی Pm-۳m در دمای اتاق). با جانشانی کاتیون ها در جایگاه A و B تعداد زیادی پروسکایت با ویژگیهای مختلف به وجود میآید [۵]. به طور کلی، جانشانی کاتیون ها در جایگاه A و B از رابطه ای که به عنوان فاکتور تلرانس گلداشمیت شناخته می شود، تبعیت می کند[۶]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \left(r_B + r_O \right)} \tag{1}$$

دراین رابطه $_{A}$ میانگین شعاع کاتیونی عناصر در جایگاه A و $_{B}$ میانگین شعاع کاتیونی عناصر در جایگاه B و $_{O}$ شعاع A و $_{B}$ میانگین شعاع کاتیونی عناصر در جایگاه B و $_{O}$ شعاع آنیون اکسیژن است. معمولا فاکتور تلرانس پروسکایت بین ۱/۰۵ تا ۱/۰۸ می باشد [۷]. تفاوت در شعاع یونی کاتیونها تغییر شکل کوچک و یا چرخش هشتوجهی $_{O}$ d را ایجاد میکند، بنابراین ساختار مربعی به سمت ساختارهای با تقارن مرکزی کمتر میرود. نتایج تغییر در تقارن مرکزی ناشی از

سـال سـوم |شـمــارەى دوم | تـابـسـتـان ١٣٩۵

چرخش های مختلف هشتوجهی BO₆ توسط گلازر دسته بندی [۸] و بعدها توسط وودوارد توضيح داده شد [۹,۱۰]. هر نوع از چرخش هشتوجهی در واحد شبکه پروسکایت را میتوان با ترکیبی از چرخشها در امتداد سه محور واحد شبکه شبه مربعی _。 [۱۰۰]، _ا (۰۱۰] و (۰۰۱] و بزرگی واحدهای شبکه یعنی a ، b و c توصيفكرد. هشت وجهى در امتداد هر محور مى تواند دو نوع چرخش درون فاز یا در جهت مخالف برون فار داشته باشد که به ترتیب با علامت مثبت و منفی نشان داده می شود [۱۱]. گلازر، ۲۳ دسته بندی را، از سیستم چرخشی که می تواند در مواد پروسکایت با هشت وجهی BO₆ رخ دهد، ارائه کرد. به طور کلی هر سیستم چرخشی می تواند توسط این دسته بندی بیان شود و بنابراین این چرخشها در ویژگیهای فیزیکی مانند فروالکتریسیته، ناهمسانگردی مغناطیسی، مقاومت مغناطیسی بزرگ و ابررساناها اهمیت دارد. پراش الکترونی به دست آمده از نمونه BiFeO₃ نشان داده که این ماده دارای سیستم چرخشی ⁻a⁻ a⁻ می باشد که گروه فضایی متناسب با این چرخش R آrc است. گروه فضایی برای این ماده RTC تعیین شده که زیرگروهی از گروه فضایی RTC می باشد. گروه فضایی R۳c فریت بیسموت مرکز تقارن را به علت جابهجایی کاتیونهای فروالکتریک Bi و Fe از دست داده است [۱۲]. گروه فضایی R۳c به فریت بیسموت اجازه میدهد که یک گشتاور فرومغناطیسی ضعیف به علت برهمکنش دیزالشینکی-موريا داشته باشد ولى حضور ساختار اسيين چرخان با طول دوره ۳m ۶۲ در امتداد جهت ۱۱۰٫ مانع این مغناطش خالص شده و آن را خنثیمیکند، بنابراین گشتاور مغناطیسی خالص فریت بیسموت صفر است [۱۳]. جانشانی لانتانیدها در فریت بیسموت روشی برای کاهش میدان آستانه تبدیل فاز مغناطیسی شناخته شدهاست [۱۴٫۱۵]. جانشانی در جایگاه Bi و Fe می تواند به طور مستقیم با اصلاح ساختار (با تغییر میدان کریستالی لیگاند از طریق جانشانی با یونی که دارای یک شعاع متفاوت است) یا غیر مستقیم با جفت شدگی مغناطوالکتریک ناهمسانگردی را تحت تأثیر قرار دهد [۱۶]. پژوهشهای بسیاری افزایش مغناطش را برای جانشانی یگانه هر یک از عناصر La و Y در فریت بیسموت بیان کرده اند[۱۷–۱۹]. بنابراین در این پژوهش با جانشانی دوگانه اين عناصر در فريت بيسموت، خواص مغناطيسي أن طبق الگوي ساختاری مورد بررسی قرارمی گیرد. در این کار، روش سل-ژل به عنوان روشی ارزان و کارآمد که قادر است آلایش را با یکنواختی در نانوساختارها ایجاد کند، مورد استفاده قرار گرفته است.

۲ بخش تجربی مواد و تجهیزات

نيترات بيسموت $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ نيترات ايتريم La(NO_3).6H_2O در Y(NO_3)_3.5H_2O و نيترات آهن Y(NO_3).9H_2O مرک آلمان، آب دو بار يونيزه، اسيدنيتريک ۹۹٪ و آمونياک ۶۵٪ برای تهيه نانوذرات مورد نظر مورد استفاده قرارگرفتد. برای تحليل ساختاری نانوپودرهای مورد استفاده قرارگرفتد. برای تحليل ساختاری نانوپودرهای توليد شده از دستگاه پراش اشعه ايکس(دانشگاه سمنان) توليد شده از دستگاه پراش اشعه ايکس(دانشگاه سمنان) در اندازه و مورفولوژی نانوذرات به وسيله ميکروسکوپ الکترونی اندازه و مورفولوژی نانوذرات به وسيله ميکروسکوپ الکترونی دانشگاه تهران مورد بررسی قرارگرفت. در پايان خواص مغناطيسی دانشگاه تهران مورد بررسی قرارگرفت. در پايان خواص مغناطيسی دانشگاه تهران مورد بررسی قرارگرفت. در پايان خواص مغناطيسی دانشگاه تهران مورد بررسی قرارگرفت. در پايان خواص مغناطيسی اين نانوپودرها به وسيله دستگاه مغناطيس سنجی ارتعاشی (VSM) با مشخصات (Lakeshore 7400) در دانشگاه بيرجند انجام پذيرفت.

روش آزمایش

نانوذرات ${}^{FeO_3}Y_xFeO_3$ به روش سل-ژل از مقادیر استوکیومتری مواد واکنش دهنده تهیه گردید. برای این منظور محلولی از نیترات بیسموت و نیترات ایتریم و نیترات لانتانیوم به همراه ۲ درصد نیترات بیسموت اضافه برای جبران بیسموت تبخیر شده در حین واکنش، در آب دو بار یونیزه حل شدند. پس از اینکه محلول با همزن مغناطیسی برای مدت زمان سه ساعت مخلوط گردید و محلولی کاملا شفاف و بدون رسوب به دست آمد، نیترات آهن به آن اضافه شد. محلول دیگری با حجمی نصف حجم محلول اولیه از ترکیب اسیدتارتاریک و اتیلنگلیکول در آب دو بار یونیزه تهیه و به آرامی به محلول اولیه اضافه گردید سپس آمونیاک به صورت قطرهای به آن افزوده شد تا ژل به دست آید. ژل حاصل در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد در حمام روغن برای مدت ۲ روز قرارگرفت. در نهایت تمام نمونه ها در دمای ۸۰۰ درجه

۳ نتایج و بحث

نتايج تصويربردارى توسط ميكروسكوپ الكترونى روبشى

شكل ۱ نتایج حاصل از آنالیز میكروسكوپ الكترونی روبشی (FE-SEM) را برای نمونههای تهیه شده با میزانهای مختلف ناخالصی نشان میدهد. با توجه به تصاویر FE-SEM، با افزایش

ایتریم اندازه ذرات همچنان در حد نانو است. اندازه میانگین ذرات در بازه بین ۱۰۰nm –۴۰ تخمینزدهشد.



شکل () تصاویر FE-SEM مربوط به جانشانی ۲۰/۱۰ لانتانیوم و به ترتیب (الف) ۰ ، (ب) ۰/۰۳، (ج) //۱۰ و (د) ۲/۱۰ ایتریم



شكل ۲ ♪】 تصویر بالا، نتایج XRD براي نانوذرات فریت بیسموت خالص و آلاییده با ۱۰/۵ لانتانیوم و میزان های۰، ۲۰٬۰۱٬۰ و ۱۰/۵ از ایتریم، تصویر پایین بزرگنمایی زوایای ۳۰ تا ۳۴ درجه XRD

نتایج آنالیز پراش پرتو X

شکل ۲ الگوی پراش پرتو X را برای نمونه های فریت بیسموت خالص و آلاییده با ۲/۱۵ لانتانیوم و میزان های مختلف از ایتریم (۲۰۱۰، ۲۰/۱۰) نشان می دهد. در اثر افزایش جانشانی ایتریم به جای بیسموت طیفهای پراشی به سمت زوایای بزرگتر جابه جای می شوند این اثر ناشی از کوچک بودن شعاع یونی می باشد. همانطور که در شکل بزرگنمایی مشاهده می شود با جانشانی لانتانیوم و ایتریوم به جای بیسموت جدایی قله های (۱۰۴) و (۱۱۰) از بین رفته است و این دو برای ایجاد یک قله در هم ادغام شده اند. از طرفی بتدریج قله های (۱۱۱) و (۱۱۲) و (۱۱۴) ساختار از لوزی رخ به شبه مکعبی می باشد.

شکل ۳ و ۴ به ترتیب نشان دهنده بررسی ساختاری نمونه های $x = x = x^{-1}$ و ۲۰۱۵ = x توسط نرم افزار FULLPROF می باشد. نمونه $x = x^{-1}$ دارای همان ساختار لوزی رخ با گروه فضایی ۳ x فریت بیسموت خالص است به عبارت دیگر افزودن ۲/۱۵ لانتانیوم و $x = x^{-1}$ ایتریم ساختار فریت بیسموت را تغییر نداده است. برای نمونه ۲/۱۵ = نرم افزار، انطباق ساختار شبه مکعبی با گروه فضایی model را بر الگوی پراش اشعه ایکس تأیید میکند. طبق دسته بندی گلازر این گروه فضایی دارای سیستم چرخشی $a^{-}a^{-}c^{+}$



بررسى خواص مغناطيسى

شکل ۵ تا ۸ نتایج حاصل از آزمون VSM نمونه های فریت بیسموت آلاییده شده با ۰/۱۵ لانتانیوم و میزان های مختلف از جانشانی ایتریم در نمونه ها را نشان می دهد. منحنی مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی برای فریت بیسموت خالص، به شکل خطى أنتى فرومغناطيس است [٢٠]. به طور كلى سه عامل اصلى ایجاد خاصیت فرومغناطیسی در فریت بیسموت آلاییده عبارتند از: ۱) کاهش اندازه ذرات به کمتر از طول دوره تناوب ۶۲ nm ساختار اسیین چرخان. ۲) تغییر در زاویه پیوند Fe-O-Fe. پیوند Fe-O-Fe یک پیوند آنتی فرومغناطیس است و کاهش آن سبب افزایش برهمکنش آنتیفرومغناطیس می شود. ۳) برهمکنش مغناطیسی بین عناصر دارای خاصیت مغناطیسی، که در فریت بيسموت خالص شامل برهمكنش Fe & Bi و Bi & Bi مى شود. در نمونه ۲۰ و ۲۵/۱۵ La با همان ساختار R ۳c فریت بیسموت خالص، آلاینده La سبب ایجاد ذراتی با اندازه کوچکتر از طول دوره تناوب ساختار اسپین چرخان شده و بر این اساس مغناطش این نمونه نسبت به مغناطش فریت بیسموت خالص افزایش داشته-است. با افزودن ایتریم به عنوان آلاینده دوم خاصیت مغناطيسي ازجمله مغناطش يسماند ومغناطش ماكزيمم كاهش می یابد که این امر در پی عوامل زیر صورت گرفته و با افزایش میزان ایتریم به شکل غالبتری در فریت بیسموت آلاییده بروز میکند. اگر فاکتور تلرانس ماده پروسکایتی (ABO₃) کمتر از یک باشد در آن ماده پیوند های O–B تحت فشار و پیوندهای A–O در حال کشش می باشد که برای پایداری مجدد این شبکه تحت تنش نیاز به چرخش هشت وجهی BO₆است . فاکتور تلرانس برای فريت بيسموت خالص ٥/٨٩٠ است [٢١]. كه با جانشاني ايتريم به جای بیسموت با توجه به کمتر بودن شعاع یونی ایتریم نسبت به بيسموت اين فاكتور كاهش مي يابد. بنابراين افزودن ايتريم، چرخش هشتوجهی FeO₆ و تغییر زاویه Fe–O–Fe را به همراه دارد. این چرخش هشت وجهی FeO₆ در ساختار R ۳c نمونه های x <0/1۵ به صورت اعوجاج و درهم آمیختن دو قله (۱۰۴) و (۱۱۰) در الگوی پراش اشعه ایکس مشخص است و تغییر ساختار کلی را در آنها به دنبال ندارد. اما در نمونه x = ۰/۱۵ ، تنشهای بیشتر و در یی آن چرخش محسوس هشتوجهی FeO₆ جهت یایداری شبکه سبب می شود تا ساختار از لوزی رخ با گروه فضایی R ۳c به شبه مکعبی با گروه فضایی Pbnm برود و از آنجا که غالب بودن ساختار شبهمکعبی با گروه فضایی Pbnm شکل خطی

آنتی فرومغناطیس را در خاصیت مغناطیسی فریت بیسموت به همراه دارد[۴]، بنابراین نمونه ۲/۱۵ = x دارای کمترین مغناطش است.



شکل ۵) کا نتیجه VSM نانوذرات فریت بیسموت آلاییده شده با /۱۵ لانتانیوم



شکل ۶) کا نتیجه VSM نانوذرات فریت بیسموت آلاییده شده با ۱/۱۵ لانتانیوم و ۲۰/۰۱یتریم



شکل ۷) کا نتیجه VSM نانوذرات فریت بیسموت آلاییده شده با ۱۵٪ لانتانیوم و۱۰/ ایتریم

مراجع

- [1] A.Millis, P.Littlewood and B.Shraiman, "Double exchange alone does not explain the resistivity of La 1- x Sr x MnO3," Physical Review Letters, vol.74, pp.5144-5154, 1995.
- [2] I.Inoue, O.Goto, H.Makino, N.Hussey and M.Ishikawa, "Bandwidth control in a perovskite-type 3 d 1-correlated metal Ca 1- x Sr x VO 3. I. Evolution of the electronic properties and effective mass," Physical Review B, vol.58, pp.4372-4360, 1998.
- [3] A.Zayak, X.Huang, J.Neaton and K.Rabe, "Structural, electronic, and magnetic properties of Sr Ru O 3 under epitaxial strain," Physical Review B, vol.74, pp.094104-094113, 2006.
- [4] P.Kumar and M.Kar, "Effect of Structural Transition on Magnetic Properties of Ca and Mn co-substituted BiFeO3 Ceramics." arXiv preprint arXiv, vol.1401, pp.4059-, 2014.
- [5] J.Goodenough, "Metallic oxides," Progress in solid state chemistry, vol.5, pp.145-399, 1971.
- [6] V.Goldschmidt, "Die gesetze der krystallochemie,"Naturwissenschaften, vol.14, pp.477-485, 1926.
- [7] C.Randall, A.Bhalla, T.Sherout and L.Cross, "Classification and consequences of complex lead perovskite ferroelectrics with regard to B-site cation order," Journal of Materials Research, vol.5, pp.829-834, 1990.
- [8] A.Glazer, "The classification of tilted octahedra in perovskites," Acta Crystallographica Section B, vol.28, pp.3384-3392, 1972.
- [9] P.Woodward, "Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations," Acta Crystallographica Section B, vol.53, pp.32-43, 1997.
- [10] P.Woodward, "Octahedral tilting in perovskites.II. structure stabilizing forces," Acta Crystallographica Section B, vol.53, pp.44-66, 1997.
- [11] R.Beanland, "Structure of planar defects in tilted perovskites," Acta Crystallographica Section A, vol. 67, pp.191-199, 2011.
- [12] D.Woodward and L.Reaney, "Electron diffraction of tilted perovskites," Acta Crystallographica Section B, vol.61, pp.387-399, 2005.



شکل ۸) کا نتیجه VSM نانوذرات فریت بیسموت آلاییده شده با ۱۸/۱ لانتانیوم و۱۰/۱۰ایتریم

۴ نتیجهگیری

۷ نانوذرات فریت بیسموت آلاییده با جانشانی عناصر La و Y در جایگاه Bi به روش سل−ژل تولید شدند. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های ۲۰۱ = x و ۲۰۱۵ x توسط نرم افزار FULLPROF مورد بررسی قرارگرفت. بررسیها نشان داد که یک انتقال ساختار از لوزی رخ با گروه فضایی ۳۳ به شبه مکعبی با گروه فضایی Pbnm برای ۲۰۱۵ = x صورت گرفته است. انتقال ساختار به عنوان یک عامل، موجب تغییر در مغناطش فریت بیسموت آلاییده شد. یک عامل، موجب تغییر در مغناطش فریت بیسموت آلاییده شد. تا پیوندها در فریت بیسموت آلاییده تحت تنش قرار گیرد و با چرخش هشت وجهی FeO₆ اعوجاج و سپس انتقال در ساختار رخ داده و زاویه FeO–O–Fe تغییر یابد. بنابراین، خواص مغناطیسی از جمله مغناطش پسماند و مغناطش ماکزیمم نمونه ها با افزایش میزان ایتریم، کاهش یافت.



- [13] C.Ederer and N.Spaldin, "Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite," Physical Review B, vol.71, pp.060401-060405, 2005.
- [14] I.Sosnowska, T.Peterlin-Neumaier and E.Steichele, "Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite." Journal of Physics C, vol.15, pp.4835-4846, 1982.
- [15] G.Bras Le, D.Colson, A.Forget, N.Genand, R.Tourbot and P.Bonville, "Magnetization and magnetoelectric effect in Bi 1- x La x FeO 3 (0≤ x≤ 0.15)," Physical Review B, vol.80, pp.134417-134426, 2009.
- [16] N.Wang, J.Cheng, A.Pyatakov, A.Zvezdin, J.Li, L.Cross and D.Viehland, "Multiferroic properties of modified Bi Fe O 3- Pb Ti O 3-based ceramics: Random-field induced release of latent magnetization and polarization," Physical Review B, vol.72, pp.104434-104443, 2005.
- [17] Z.Cheng, A.Li, X.Wang, X.Dou, K.Ozawa, H.Kimura, S.Zhang and T.Shrout, "Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the La-doped bismuth ferrite," Journal Apply Physic, vol.103, pp.07E507-07E513, 2008.
- [18] Q.Zhang, X.Zhu, Y.Xu, H.Gao, Y.Xiao, D.Liang, J.Zhu, D.Xiao, "Effect of La 3+ substitution on the phase transitions, microstructure and electrical properties of Bi 1- xLaxFeO 3 ceramics,"Journal of Alloys and Compounds, vol.546, pp.57–62, 2013.
- [19] M.Bellakki, V.Manivannan, "Citrate gelsynthesis and characterization of yttrium-doped multiferroic BiFeO₃,"Chinese Science Bulletin, vol.55, pp.452-456, 2010.
- [20] L.Bing-Cheng, C.Chang-Le, "Effect of Cr substitution on the multiferroic properties of BiFe 1- x Cr x O 3 compounds," Physics Letters A, vol.374, pp.4265-4268 , 2010.
- [21] N.Thomas and A.Beitollahi, "Interrelashionship of octahedral geometry polyhedral volume ratio and ferroelectric properties in rhombohedral provskites," Acta Crystallographica B, vol.50, pp.549-560, 1994.

Effect of Structural Transition on Magnetic Property of La³⁺ and Y³⁺ Co-Doped Bismuth Ferrite

M.Nazemian | D.Sanavi Khoshnoud*

Department of Physics, University of Semnan, Semnan, Iran.

Abstract

In this paper, $Bi_{0.85-x}La_{0.15}Y_xFeO_3$ [BLO.₁₅Y_xFO, (x = 0, 0.03, 0.1, 0.15)] nanoparticels were synthesized by the tartaric acid modified sol-gel technique. This materials have perovskite structure. In perovskite lattice, such distortions change the B-O-B bond angles and there fore are expected to affect magnetic and electronic properties of this lattice. The crystallographic phase analysis was performed for x = 0.1 and x = 0.15 with the help of FULLPROF program and showed the crystal structure transition from rhombohederal to the orthorhombic. The results of VSM analysis showed that remnant magnetization and maximum magnetization decreases with increasing the percent of doping.

Keywords

Structural transition, Sol-gel, bismuth ferrite, Magnetization, Nanoparticels