

Research Paper

Synthesis of $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ Multiferroic Nanostructure by a Sol-gel Method and Investigating their Structural, Magnetic, and Dielectric Properties¹

Seyed Ebrahim Mousavi Ghahfarokhi*² and Maryam Adel³

Received: 2022.07.14

Revised: 2022.10.26

Accepted: 2023.01.27

Abstract

In this research, first the bismuth ferrite nanostructure doped with $\text{Cu} = 0.20$ was prepared and then, its $(\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}\text{O}_3)$ doping with $\text{Y} = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25,$ and 0.30 by a sol-gel method at a temperature of 650°C and a 1 h were studied. The structural properties of the samples have been characterized using XRD, FESEM, FT-IR, and EDX. Investigations of the structural properties showed that by increasing the Y percentage, the peaks are broader and partly have disappeared due to their small size. The magnetic and dielectric properties of the samples using the analyses of VSM, and LCR meters have been investigated. Investigations of the magnetic properties showed that by increasing Y content, the sample's ferromagnetic properties gradually increased. So that the saturation magnetism of our work (2.5 emu/g) compared to the work of others (0.85 emu/g) significantly has increased. Also, the substitute of bismuth ferrite with yttrium and copper has led to the change of the site of Fe in the octahedral center of FeO_6 and the change of the bond angle in O-Fe-O. It has created an asymmetry in the structure, which has improved the dielectric properties of the samples. The results of the dielectric properties showed that the dielectric constant, dielectric loss and electric conductivity in the samples doped with Y and Cu are more than in samples without doping.

Keywords: $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}\text{O}_3$ Nanostructure, Magnetic Properties, Structural Properties, Dielectric Properties.

¹ DOI: 10.22051/ijap.2023.41051.1290

² Associate Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. (Responding Author), Email: musavi_ebrahim@yahoo.co.uk

³ MSc student, Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. Email: maryam_adel1357@yahoo.com



ساخت نانو ساختار چندفرونی $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ به روش سل- ژل و بررسی ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و دی‌الکتریکی آن‌ها^۱

سید ابراهیم موسوی قهرخی*^۲ و مریم عادل^۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۲۳

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۰۸/۰۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۰۷

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران

دانشکده فیزیک، دانشگاه الزهرا

سال سیزدهم، پیاپی ۳۳، تابستان ۱۴۰۲

صص ۵۶ - ۷۲

چکیده:

در این پژوهش فریت بیسموت آلایش داده شده با مس ($\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$) به مقدار $y = 0.20$ تهیه شد. سپس، آلایش آن با ایتیریم $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}\text{O}_3$ با مقادیر ایتیریم $x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ با روش سل-ژل در دمای 650°C و زمان ۱ ساعت مطالعه گردید. با استفاده از آنالیزهای FESEM ، FT-IR ، XRD و EDX ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها مورد مشخصه‌یابی قرار گرفت. بررسی‌های ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها نشان داد که با افزودن مقدار Y ، قله‌ها پهن‌تر و تا حدودی به دلیل کوچک بودن محو شده‌اند. با استفاده از آنالیزهای VSM و LCR متر ویژگی‌های مغناطیسی و دی‌الکتریکی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌های صورت گرفته نشان می‌دهد که با افزایش غلظت ایتیریم ویژگی فرومغناطیسی نمونه‌ها به تدریج افزایش یافته است. به صورتی که، مغناطش اشباع در کار حاضر ($2/5 \text{ emu/g}$) نسبت به کار دیگران ($0/85 \text{ emu/g}$) افزایش چشمگیری داشته است. همچنین جانشینی فریت بیسموت با ایتیریم و مس، منجر به تغییر جایگاه Fe در مرکز هشت‌وجهی FeO_6 و تغییر زاویه پیوندی در O-Fe-O شده و یک نامتقارنی در ساختار ایجاد کرده است که سبب بهبود ویژگی‌های دی‌الکتریکی در نمونه‌ها می‌شود. نتایج ویژگی‌های دی‌الکتریکی نمونه‌های آلایش شده با ایتیریم و مس نشان داد که مقادیر ثابت دی‌الکتریک، اتلاف دی‌الکتریک و رسانندگی الکتریکی آن‌ها بیشتر از نمونه بدون آلایش است.

واژگان کلیدی: فریت بیسموت آلایش شده با مس و ایتیریم $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ ، ویژگی‌های ساختاری، ویژگی‌های مغناطیسی، ویژگی‌های دی‌الکتریکی.

^۱ DOI: 10.22051/ijap.2023.41051.1290

^۲ دانشیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران. (نویسنده مسئول) Email: musavi_ebrahim@yahoo.co.uk

^۳ دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران Email: maryam_adel1357@yahoo.com



۱. مقدمه

هر ماده‌ای که به صورت هم‌زمان دارای دو یا چند نظم فروئیکیک باشد، چندفروئی، نامیده می‌شود. این مواد دارای قطبش خودبه‌خودی هستند که با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی، توانایی جهت‌گیری دوباره دارند [۱]. جفت‌شدگی دو نظم فروالکتریکی و فرومغناطیسی در مواد چندفروئی در یک فاز قابل مشاهده است که به آن‌ها مغناطوالکتریک نیز گفته می‌شود. به صورت کلی، دو گروه از چندفروئی‌ها وجود دارند. گروه‌بندی آن‌ها براساس منشأ نظم‌های مغناطیسی و فروالکتریکی است که چند فروئی نوع یک و چندفروئی نوع دو می‌باشند. در چند فروئی نوع یک ویژگی فروالکتریکی نسبت به مغناطیس در دمای بالاتری ظاهر می‌شود و اغلب قطبش خودبه‌خودی در این نوع به نسبت بزرگ است. چندفروئی نوع یک، براساس سازوکار رفتار فروالکتریک، به چهار گروه از قبیل: ساختار پرووسکیت، نظم بار، جفت‌های تنها و هندسی تقسیم می‌شود و فریت-بیسموت، جزء مواد چند فروئی نوع یک است [۲]. در ساختار پرووسکیت ویژگی‌های فرومغناطیس و فروالکتریک یک رابطه دو طرفه است. برای ایجاد نظم مغناطیسی آن، اوربیتال d فلز واسطه باید نیمه پر باشد، در حالی که باید برای ایجاد نظم فروالکتریک یون‌های عنصر واسطه با اوربیتال d باید خالی باشند. نظم بار می‌تواند منجر به پدیده فروالکتریکی در چند فروئی نوع یک شود که این پدیده اغلب در ترکیبات فلزات واسطه به ویژه آن‌هایی که شامل یون‌های واسطه با ظرفیت‌های مختلف هستند دیده می‌شود. در فریت بیسموت BiFeO_3 یون Bi^{3+} نقش اساسی در منشأ فروالکتریک دارد [۳]. تغییر شکل در ساختار هندسی بلور سبب رفتار فروالکتریکی می‌شود. در مواد چندفروئی مغناطش سبب فروالکتریکی می‌گردد، که شاخص جفت‌شدگی قوی بین مغناطیس و فروالکتریک است. در مواد چندفروئی، نوع دو قطبش کمتری نسبت به نوع یک دارد. در چندفروئی‌ها قطبش الکتریکی تنها در یک حالت نظم یافته مغناطیسی وجود دارد. کیمورا^۱ و همکاران نشان دادند که میدان مغناطیسی روی قطبش الکتریکی تأثیر بسیار زیادی خواهد داشت. همان‌طور که گفته شد برای چندفروئی شدن باید ماده به صورت هم‌زمان دارای دو ویژگی فروالکتریکی و فرومغناطیسی داشته باشد. وجود هم‌زمان این نظم بسیار سخت و نادر است. چرا که وجود اوربیتال‌های اتمی نیمه پر d که مورد نیاز گشتاورهای مغناطیسی هستند، اغلب مانع از وجود دو قطبی‌های الکتریکی موضعی، که به صورت کلی مرتبط با وجود پوسته خالی d یا آرایش جفت الکترون تنها است، می‌شود [۴].

¹ Kimura

بر پایه سازوکار رفتار چندفروئی نوع دو در دو گروه اصلی طبقه بندی می شود. دسته اول به وسیله نوع ویژه ای از ماریپیچ مغناطیسی، فروالکتریکی را ایجاد می کنند. دسته دوم با ساختارهای مغناطیسی خطی، رفتار فروالکتریک، ظاهر می شود [۵]. نوشتن داده ها توسط قطبش الکتریکی، سریع تر از نوشتن با کمک مغناطش است ولی بیت های فروالکتریکی، نسبت به بیت های فرومغناطیسی، سخت تر خوانده می شوند. مزیت ایده آلی که حافظه ها، مبنی بر اثر مغناطو الکتریک می توانند داشته باشند این است که می توان داده ها را به صورت فروالکتریکی در آن ها نوشت و از راه حالت فرومغناطیس جفت شده با آن، داده ها را خواند [۶]. چندفروئی ها دسته متنوعی از مواد هستند و هیچ نظریه منحصر به فردی برای همه این مواد وجود ندارد. سازوکارهای فیزیکی حاکم بر هر ماده با دیگر مواد چندفروئی به درستی تفاوت دارند. در سال ۱۸۹۴ پیر کوری^۱ ویژگی مغناطو الکتریک مواد را معرفی کرد. وی در قرن ۱۹ میلادی اولین ایده درباره این که بلورها می توانند به صورت هم زمان ویژگی مغناطیسی و الکتریکی داشته باشند را بیان کرد. در سال ۱۹۲۲ پریر^۲ بر آن شد تا ماده ای که ویژگی چندفروئی داشته باشد را معرفی کند که نتیجه تحقیقاتش، ترکیبات حاوی نیکل (Ni) بودند که امروزه در یافته اند ویژگی های چندفروئی در آن ها امکان پذیر نیست [۷]. سپس در سال ۱۹۵۸ ترکیبات جدیدی که بتواند نظم مغناطیسی و الکتریکی را به صورت هم زمان دارا باشند، به کمک اسمولونسکی ولف^۳ پیشنهاد شد [۸]. در سال ۱۹۶۷ آشنباخ^۴ و همکاران، موفق به تولید پس بلورهای فریت بیسموت تک فاز شدند [۹].

فریت بیسموت (BiFeO_3) که اغلب در علم مواد به آن (BFO) گفته می شود، یک ترکیب شیمیایی دارای ساختار پرووسکیت لوزی رخ اعوجاج یافته، با گروه فضایی R_3C می باشد. این ماده یک ماده چندفروئی تک فاز است که بالاتر از دمای محیط، هر دو ویژگی فروالکتریکی و فرومغناطیسی را داراست [۱۰]. بنابراین با نظم الکتریکی و مغناطیسی خود می تواند گزینه مناسبی برای انواع کاربردها، چون ذخیره سازی اطلاعات، حسگرها، دستگاه های اسپینترونیک، رادیو، ماهواره های ارتباطی، صوتی، تصویری و ضبط های دیجیتال باشد. برای ساخت این ماده از روش های مختلفی از جمله، سل-ژل، آبی حرارتی، هم رسوبی و غیره، استفاده شده است [۱۱]. در سال های اخیر برای بهبود ویژگی های ساختاری، مغناطیسی، دی الکتریکی، اپتیکی و فوتوکاتالیستی فریت بیسموت از عناصر مختلفی از قبیل Ba^{2+} و Gd^{3+} [۱۲]، La-Mg [۱۳]، و Mn

¹ Pierre Curie

² Perrier

³ Smolonsky Wolf

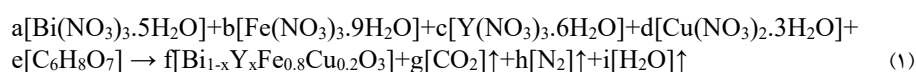
⁴ Achenbach



[۱۴]Co ، [۱۵] Zn-Co ، [۱۶-۱۸] Y ، غیره، استفاده شده است. بر اساس بررسی‌های صورت گرفته، فریت بیسموت با آلایش هم‌زمان ایتیریم و مس به روش سل-ژل، انجام نشده است. از این رو، در این پژوهش نانوذرات فریت بیسموت با ایتیریم و مس آلاییده و سپس، ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و دی‌الکتریکی آن بررسی شده است.

۲. مواد و روش‌ها

برای ساخت نانوذرات فریت بیسموت آلاییده شده با مس و ایتیریم $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ ، به روش سل-ژل، از مواد اولیه از قبیل نیترات بیسموت ۵ آبه $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، ساخت شرکت چم - لب با خلوص ۹۸٫۵ درصد، نیترات آهن ۹ آبه $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، ساخت شرکت چم - لب با خلوص ۹۸ درصد، نیترات مس ۳ آبه $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، ساخت شرکت چم - لب با خلوص ۹۹ درصد، نیترات ایتیریم ۶ آبه $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، ساخت شرکت چم - لب با خلوص ۹۹ درصد و اسید سیتریک خشک $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$ ، ساخت شرکت چم - لب با خلوص ۹۹ درصد استفاده شد. سپس مقادیر مورد نیاز را با استفاده از معادله واکنش شیمیایی، موازنه شده (۱)، در رابطه (۲) قرار داده تا مقادیرهای مورد نیاز تعیین گردد [۱۵].



$$\text{ضریب در واکنش شیمیایی } X \text{ جرم مولی ماده اولیه} = \frac{\text{مقدار ماده اولیه بر حسب گرم}}{\text{ضریب در واکنش شیمیایی } X \text{ جرم مولی ماده محصول}} \quad (2)$$

حروف a, b, c, d, e, f, g, h و i در معادله شیمیایی (۱)، ضرایب مولی پس از موازنه واکنش به ازای مقادیر مختلف (۰/۳۰، ۰/۲۵، ۰/۲۰، ۰/۱۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵، ۰/۰) (X =)، تعیین شد. ساخت این نانوذرات آلاییده شده با ایتیریم و مس برای ساخت ۲ گرم از $\text{Bi}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱ مقادیر مواد اولیه برای ۲ گرم از ترکیب $\text{Bi}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$.

جرم ماده (g)	ضریب مولی در واکنش	جرم مولی ($\frac{\text{g}}{\text{mol}}$)	ماده اولیه
۲,۸۸۶	۹۰	۴۸۵,۰۷۲	نیترات بیسموت ۵ آبه
۲,۱۳۶	۸۰	۴۰۳,۹۹۷	نیترات آهن ۹ آبه
۰,۲۵۲	۱۰	۲۸۳,۰۱۲	نیترات ایتریم ۶ آبه
۰,۳۱۸	۲۰	۲۴۱,۶۰۱	نیترات مس ۳ آبه
۲,۰۳۲	۱۶۰	۱۹۲,۱۲۴	اسید سیتریک

برای ساخت نانوذرات فریت بیسموت آلائیده شده با مس و ایتریم $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ به روش سل-ژل، ابتدا مقادیر مورد نیاز از نیترات بیسموت $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، نیترات آهن $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، نیترات مس ۳ آبه $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ و نیترات ایتریم $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ را درون آب دوبار یون زدایی شده ریخته و بر روی یک هم‌زن مغناطیسی قرار داده تا محلول همگنی بدست آید. پس از ۳۰ دقیقه به آرامی مقداری اسید سیتریک $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$ به آن افزوده شد. سپس برای تعیین $\text{pH} = 7$ ، آمونیاک به صورت قطره‌ای به محلول افزوده و پس از ۳۰ دقیقه محلول را درون حمام آب با دمای 80°C قرار داده تا ژل مورد نظر تشکیل گردد. ژل بدست آمده به مدت ۴۸ ساعت درون آون با دمای 70°C قرار داده تا به درستی خشک شود. ژل خشک را آسیاب نموده و در دمای 650°C و زمان ۱ ساعت پخت گردید [۱۶ و ۱۴]. سپس نمونه‌های آلایش داده شده با مس و ایتریم دوباره آسیاب شدند. در نهایت، ویژگی‌های ساختاری آن‌ها به کمک طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه مدل Philips، طیف‌سنجی تبدیل فوریه-مادون قرمز (FT-IR) با دستگاه مدل BOMEN/MB102، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) با دستگاه مدل MIRA3 مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین ویژگی‌های دی‌الکتریکی نمونه‌ها به کمک دستگاه LCR متر مدل ۸۲۱ ساخت کشور تایوان مورد مشخصه‌یابی قرار داده شد.



۳. نتایج و بحث

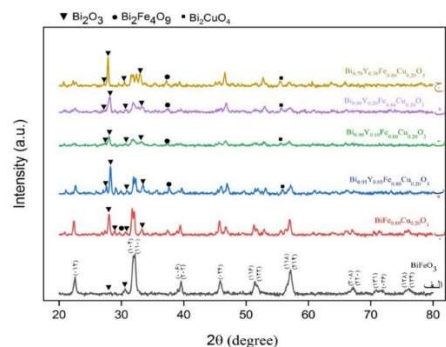
شکل (۱) نتایج آنالیز پرتوی ایکس نمونه‌های آلائیده شده با مس و ایتریم با فرمول شیمیایی $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ با مقادیر $x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$ در دمای پخت 650°C با زمان پخت ۱ ساعت را نشان می‌دهد. با استفاده از نرم‌افزارهای آنالیز الگوی پراش نظیر X'Pert High Score Plus با کارت استاندارد نمونه BFO (JCPDS 01-086-1518)، (JCPDS 01-071-2494) و Bi_2O_3 (JCPDS 00-014-0699) مقایسه قرار گرفتند و با استفاده از رابطه (۳) درصد فاز اصلی و فازهای ثانویه تعیین گردید و نتایج در جدول (۲) آورده شده است. اندازه متوسط ریزبلورک‌ها، با کمک رابطه شرر (۴) محاسبه شده و نتایج بدست آمده از این اندازه‌گیری‌ها در جدول (۲) نشان داده شده است. پس از بررسی مشخص شد که با افزایش مقدار ایتریم، متوسط ریزبلورک‌ها کاهش یافته‌اند که این امر را می‌توان به کوچک بودن شعاع یونی ایتریم نسبت به شعاع یونی بیسموت دانست.

شکل (۱-الف) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه بدون آلایش فریت بیسموت و شکل (۱-ب)، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه آلائیده شده با مس ($\text{BiFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$) را نشان می‌دهند. با افزودن ایتریم تا $x = 0.10$ (۱-ت) درصد فاز فریت بیسموت افزایش پیدا کرده و پس از آن با افزایش مقدار آلایش ایتریم، درصد فاز فریت بیسموت کاهش یافته به صورتی که قله‌های اصلی فریت بیسموت پهن‌تر شده‌اند [۱۷-۱۹].

$$\text{درصد فاز} = \frac{\sum I(\text{فاز})}{A} \quad (۳)$$

$$D = \frac{0.9\lambda}{L \cos \theta} \quad (۴)$$

در رابطه ۳، A مجموع کل شدت فازها در هر نمونه است و در رابطه ۴، λ ، L و θ به ترتیب طول موج پرتو ایکس، پهنای نصف قله موج و زاویه براگ هستند. شکل (۲) نتایج آنالیز FT-IR برای نمونه‌های آلائیده شده با مس و نمونه‌های آلائیده شده با مقادیر مختلف ایتریم $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ با مقادیر $x = 0.0, 0.10, 0.20, 0.30$ در بازه 4000 cm^{-1} را نشان می‌دهد.



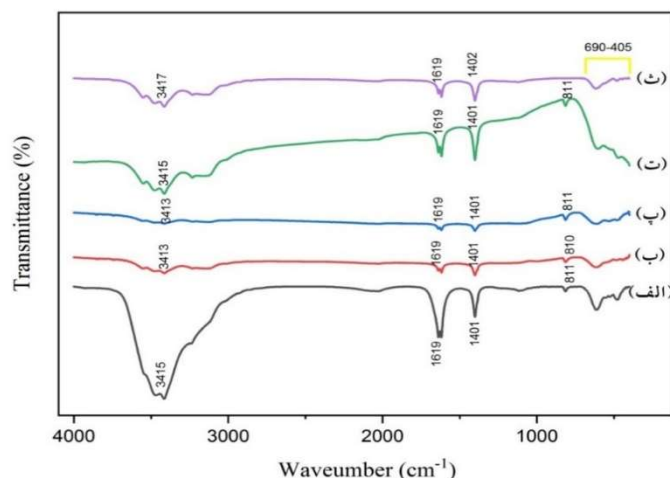
شکل ۱ الگوی پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده آلاپیده شده با مس و ایتريم $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$: الف) بدون آلايش، ب) $x=0.0$ ، پ) $x=0.1$ ، ت) $x=0.1$ ، ث) $x=0.2$ و ج) $x=0.3$.

جدول ۲ درصد فاز و اندازه نانوبلورک‌ها برای نمونه بدون آلايش و نمونه‌های آلايش داده شده با مس و ايتريم.

درصد فاز $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$	درصد فاز $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	درصد فاز Bi_2O_3	درصد فاز BFO	D(nm)	ماده
۰	۰	۵	۹۵	۵۷	BiFeO_3
۰	۶	۲۶	۶۸	۳۹	$\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{FeO}_3$
۰	۱۰	۲۰	۷۰	۳۳	$\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Fe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$
۲	۹	۲۹	۶۰	۳۱	$\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$
۴	۱۶	۳۳	۴۷	۲۶	$\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$
۷	۱۳	۳۴	۴۶	۲۶	$\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$

پیوندهای جذبی در گستره 690cm^{-1} - 405cm^{-1} مربوط به پیوندهای اکسیدهای فلزات است که در این گستره، پیوندهای Bi-O ، Fe-O ، Y-O و Cu-O مشاهده می‌شود. دره‌های مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی Fe-O ، در این بازه دلالت بر حضور هشت وجهی گروه FeO_6 در ساختارهای پرووسکیت دارد. از این رو، تمام نمونه‌ها دارای این ساختار می‌باشند که با نمونه‌های XRD هماهنگ است. بازه 1401cm^{-1} مربوط به حضور یون‌های نیترات می‌باشد. و قله‌های پهن پیرامون 3600cm^{-1} - 3100cm^{-1} و 1619cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی H-O می‌باشد که نشان‌دهنده وجود رطوبت در نمونه‌ها است. در بعضی از نمونه‌ها دیده شده دره‌هایی حذف، یا جابه‌جا شده‌اند، دلیل این رخداد، تجزیه یا تبخیر بعضی از ترکیبات نیترات، می‌تواند باشد [۲۰].





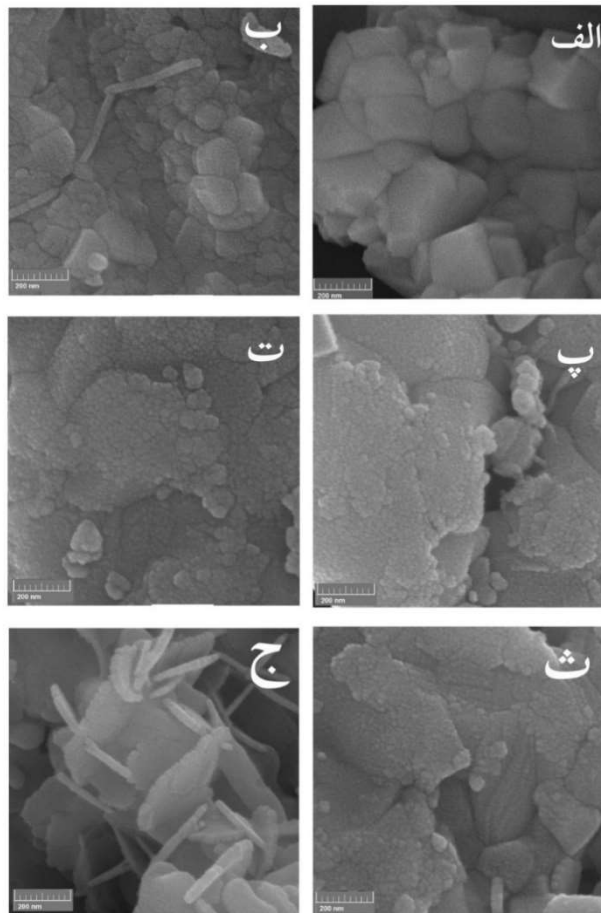
شکل ۲ طیف FT-IR نمونه‌های آلاییده شده با مس و ایتريم $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (الف) $x = 0.1$ ، (ب) $x = 0.05$ ، (پ) $x = 0.1$ ، (ت) $x = 0.2$ و (ث) $x = 0.3$.

جدول ۳ متوسط اندازه نانوساختارها برای نمونه بدون آرایش و نمونه‌های آرایش داده شده با مس و ایتريم.

متوسط اندازه نانوساختارها (nm)	نمونه
۹۸	BiFeO_3
۷۰	$\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{FeO}_3$
۶۳	$\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Fe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$
۱۰۵	$\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Fe}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_3$
۸۲	$\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$
۱۲۰	$\text{Bi}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$

شکل (۳) تصاویر آنالیز FESEM برای نمونه‌های آلاییده شده با مس و ایتريم $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ با مقادیر $x = 0.1$ ، 0.1 ، 0.2 و 0.3 تهیه شده در دمای پخت 650°C با مدت زمان ۱ ساعت را نشان می‌دهد. متوسط اندازه نانوذرات با استفاده از برنامه Digimizer محاسبه و در جدول (۳) ارائه شده است. با توجه به تصاویر در نمونه بدون آرایش اندازه ذرات بزرگ‌تر و با افزایش مقدار ایتريم، در بعضی از نمونه‌ها اندازه ذرات کوچک شده‌اند. اگرچه، در برخی از آنها ریخت‌شناسی به حالت ورقه‌ای تغییر یافته است. همچنین افزایش مقدار ایتريم روی

ریخت شناسی نانوذرات تاثیر گذار بوده و سبب تغییر طول پیوند O-Fe-O در نمونه‌ها و تغییر ساختار از لوزی رخ به شبه مکعبی شده است [۲۱ و ۲۲].



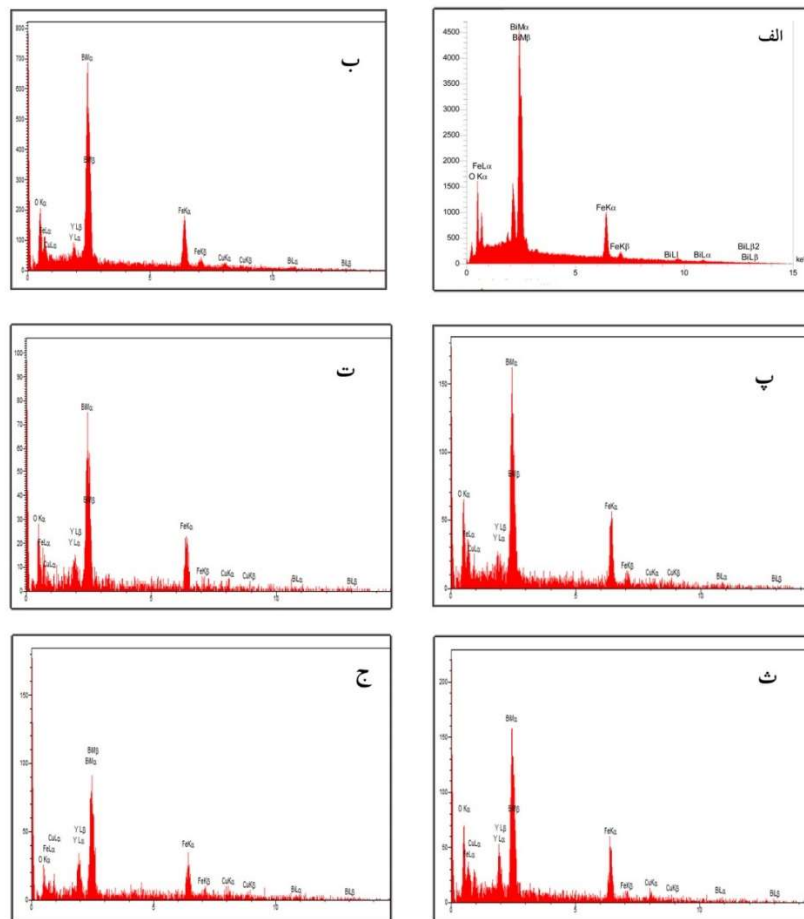
شکل ۳ تصاویر FESEM نمونه‌های آلاییده شده با مس و ایتیریم $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ ، بدون آلایش،

(ب) $x = 0.1$ ،

(پ) $x = 0.5$ ، (ت) $x = 0.1$ ، (ث) $x = 0.2$ ، (ج) $x = 0.3$ ،

به منظور مطالعه و بررسی کمی و کیفی عناصر موجود در نمونه‌ها و همچنین عنصر ایتیریم (Y) و مس (Cu) در نمونه‌های آلاییده شده با Cu و Y، آنالیز EDX انجام شد (شکل ۴).



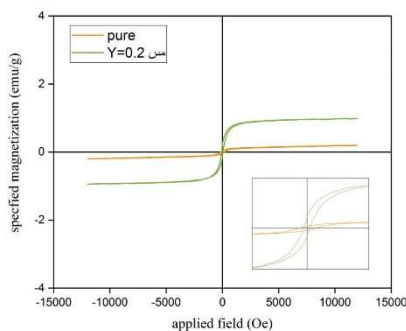


شکل ۴ تصاویر EDX نمونه‌های، الف) بدون آلیش، آلییده شده با مس و ایتريم $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$.
 ب) $x=0.1$ ، پ) $x=0.05$ ، ت) $x=0.1$ ، ث) $x=0.2$ ، ج) $x=0.3$.

همان‌طور که در شکل (۴-الف) مشاهده می‌شود، عناصر Bi ، Fe و O حضور دارند که مربوط به فریت بیسموت بدون آلیش است. شکل (۴-ب) مربوط به نمونه آلییده شده با مس است، و قله هیچ عنصر دیگری به جزء عنصر مس در آن مشاهده نشده است. اگرچه، با افزودن مقادیر مختلف عنصر ایتريم، قله‌های مربوط به عنصر ایتريم نیز مشاهده می‌شود که هرچه مقدار آلییدن افزایش یابد، ارتفاع قله‌های Bi کمتر خواهد شد و قله‌های مس و ایتريم افزایش می‌یابند.

در شکل‌های (۵) و (۶) نتایج اندازه‌گیری حلقه پسماند مغناطیسی در دمای اتاق، برای نمونه‌های بدون آرایش و آلاییده شده با مس و ایتیریم $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ با مقادیر ۰٫۳۰ و ۰٫۲۰، $x = ۰٫۱۰$ ، $x = ۰٫۲۰$ تهیه شده در دمای پخت ۶۵۰°C به مدت ۱ ساعت نشان داده شده است. شکل (۵)، حلقه پسماند مغناطیسی فریت بیسموت و آرایش با مس $y = ۰٫۲۰$ را نشان می‌دهد. شکل ۶ حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌های آلاییده شده با مس و ایتیریم با درصدهای مختلف را نشان می‌دهد. با استفاده از حلقه پسماند، ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها از قبیل مغناطش پسماند (M_r)، مغناطش اشباع (M_s) و نیروی وادارندگی مغناطیسی (H_c) در $H = ۱۰۰۰۰\text{Oe}$ اندازه‌گیری شده و نتایج بدست آمده در جدول (۴) بیان شده است.

با مقایسه و بررسی‌های صورت گرفته نتیجه می‌شود که با افزایش غلظت ایتیریم، ویژگی فرومغناطیسی نمونه‌ها به تدریج افزایش یافته است که این عامل را می‌توان به کوچک‌تر شدن اندازه نانوذرات نسبت داد. چراکه با افزایش مقدار آرایش ایتیریم اندازه متوسط نانوذرات کاهش یافته و از کامل شدن دوره تناوب ($\lambda = ۶۴ - ۶۲\text{nm}$) اسپین چرخان (ماریچی) در فریت بیسموت جلوگیری می‌کند. همچنین جانشین شدن Y به جای Bi زاویه پیوندی در O-Fe-O را تغییر می‌دهد و این تغییر سبب اعوجاج و نامتقارنی بیشتر در نمونه‌ها شده که موجب تقویت ویژگی مغناطیسی شده است [۱۹ و ۲۰]. به صورتی که مغناطش اشباع در کار حاضر (۲/۵ emu/g) نسبت به کار دیگران (۰/۸۵ emu/g) افزایش چشمگیری داشته است [۱۶].

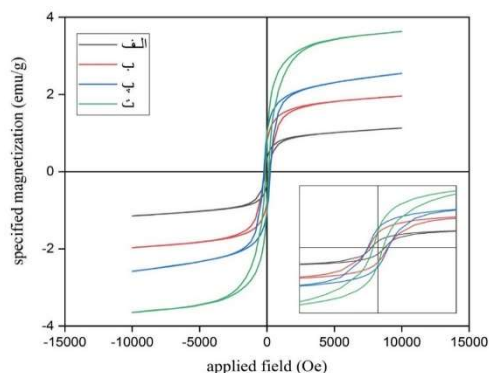


شکل ۵ حلقه پسماند مغناطیسی بدون آرایش و آلاییده شده با مس.



جدول ۴ نیروی وادارندگی مغناطیسی (H_C) مغناطش پسماند (M_r) و مغناطش اشباع (M_s) برای نمونه بدون آلایش و نمونه‌های آلایش داده شده با مس و ایتیریم.

نمونه	$H_C(O_e)$	$M_r(emu/g)$	$M_s(emu/g)$ ($H=10000O_e$)
$BiFeO_3$	۱۶۹,۲۶۷۶	۰,۳۹۰۲	۰,۱۹۷۴۳
$Bi_{0.8}Y_{0.2}FeO_3$	۱۷۶,۱۹۷۴۳	۰,۲۲۱۲۴	۰,۷۷۷۲۳
$Bi_{0.8}Y_{0.2}Fe_{0.95}Cu_{0.05}O_3$	۶۰,۵۸۵۹	۰,۳۲۷۴۶	۲,۹۹۳۳۹
$Bi_{0.8}Y_{0.2}Fe_{0.90}Cu_{0.10}O_3$	۱۷۴,۷۳۹۸	۰,۳۳۷۵۴	۱,۴۸۸۷۳
$Bi_{0.8}Y_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_3$	۲۴۵,۹۵۱۰	۱,۰۲۶۰۸	۲,۵۴۵۹۴
$Bi_{0.8}Y_{0.2}Fe_{0.7}Cu_{0.3}O_3$	۲۵,۴۲۶۰	۰,۱۷۱۹	۰,۷۰۳۰۰



شکل ۶ حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌های با مس و ایتیریم $Bi_{1-x}Y_xFe_{0.8}Cu_{0.2}O_3$ (الف) $x = ۰,۰۵$ ، (ب) $x = ۰,۱۰$ ، (پ) $x = ۰,۲۰$ ، (ت) $x = ۰,۳۰$.

برای بررسی ویژگی دی‌الکتریکی نمونه‌ها از دستگاه LCR متر استفاده شد. به کمک این دستگاه مقادیر R_p و C_p در دمای اتاق فریت بیسموت آلاییده شده با مس و ایتیریم- $Bi_{1-x}Y_xFe_{0.8}Cu_{0.2}O_3$ با مقادیر $x = ۰,۱۰$ ، $۰,۲۰$ ، $۰,۳۰$ و $۰,۵$ در دمای پخت $۶۵۰^\circ C$ با زمان پخت ۱ ساعت، در گستره بسامدی $۱۰۰ Hz$ تا $۱۰ MHz$ اندازه‌گیری شده است. همچنین با استفاده از رابطه‌های (۵)، (۶)، (۷) و (۸) که به ترتیب برای ثابت دی‌الکتریک (ϵ')، فاکتور اتلاف دی‌الکتریک ($\tan\delta$)، اتلاف دی‌الکتریک (ϵ'') و رسانندگی الکتریکی (σ_{ac})، در بازه بسامدی بیان شده است، محاسبه انجام شد. شکل‌های (۷)، (۸) و (۹) به ترتیب، ثابت دی‌الکتریک (ϵ')، اتلاف دی‌الکتریک

(ϵ') و رسانندگی الکتریکی (σ_{ac})، به صورت تابعی از بسامد برای نمونه‌های آلایش داده شده با ایتیریم و مس را به تصویر می‌کشد. با توجه به بررسی‌ها و نتایج محاسبه شده، مقادیر ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک با افزایش بسامد، به سرعت کاهش می‌یابند و در بسامدهای بالا، به مقدار ثابتی می‌رسند. دلیل کاهش با نظریه‌های ماکسول - واگنر و کوپ قابل شرح است. با توجه به این مدل، مواد دی‌الکتریک با ساختار ناهمگن را می‌توان این‌گونه تصور کرد که شامل دانه‌هایی با رسانش الکتریکی خوب می‌باشند که با کمک لایه‌های نازک مقاومتی (مرزدانه‌ها) زیادی از هم جدا شده‌اند. با اعمال ولتاژ بر نمونه، به صورت کلی، در عبور از میان مرزدانه‌ها کاهش یافته و یک قطبش بار فضایی در مرزدانه‌ها ایجاد می‌کند. قطبش بار فضایی، به کمک بارهای آزاد موجود در مرزدانه‌ها رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها را هدایت می‌کند. بنابر نظریه کوپ، ثابت دی‌الکتریک در فرکانس‌های پایین، از مرزدانه‌ها ناشی می‌شود که به دلیل مقاومت الکتریکی بالا در مرزدانه‌ها، دارای مقادیر بالایی است و ثابت دی‌الکتریک در فرکانس‌های بالا، از دانه‌ها ناشی می‌شود که به دلیل مقاومت الکتریکی پایین در دانه‌ها، دارای مقادیر پایینی است [۱۹]. هم‌چنین آلایش فریت-بیسموت با ایتیریم و مس، منجر به تغییر جایگاه Fe در مرکز هشت‌وجهی FeO_6 و تغییر زاویه پیوندی در O-Fe-O شده و یک نامتقارنی در ساختار ایجاد کرده است که سبب بهبود ویژگی‌های دی‌الکتریکی در نمونه‌ها شده است. رسانندگی الکتریکی در بسامدهای بالا افزایش می‌یابد و با مقایسه نمونه آلاییده شده با ایتیریم و مس، و نمونه بدون آلایش نتیجه می‌شود که مقادیر ثابت دی‌الکتریک، اتلاف دی‌الکتریک و رسانندگی الکتریکی بیشتر از نمونه بدون آلایش است [۲۱-۲۵].

$$\epsilon' = \frac{cd}{\epsilon_0 A} \quad (5)$$

$$\tan \delta = \frac{1}{2\pi f R_p C_p} \quad (6)$$

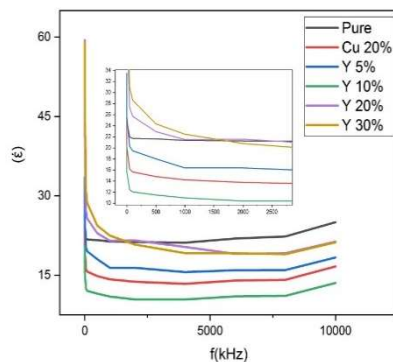
$$\epsilon'' = \epsilon \tan \delta \quad (7)$$

$$\sigma_{ac} = 2\epsilon\epsilon_0\pi f \tan \delta \quad (8)$$

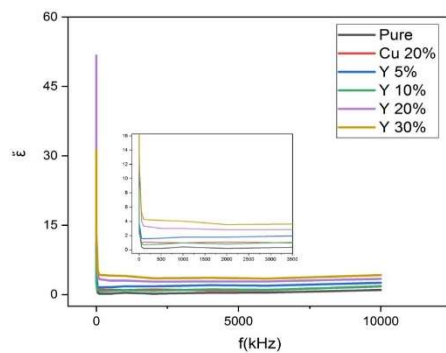
در رابطه (۵)، c ، d ، A و ϵ_0 به ترتیب، ظرفیت خازن نمونه بر حسب فاراد، ضخامت قرص بر حسب متر، مساحت سطح مقطع قرص بر حسب متر مربع و ثابت دی‌الکتریک خلا می‌باشند. در رابطه (۶) δ ، زاویه اتلاف، f بسامد بر حسب هرتز، R_p مقاومت معادل موازی مدار بر حسب اهم، و C_p



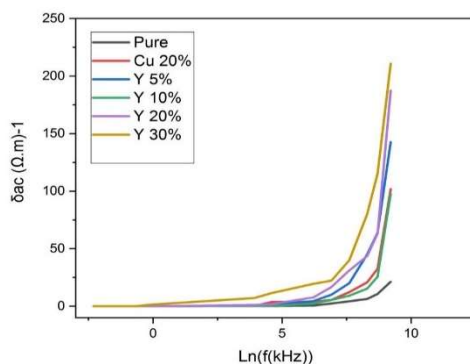
ظرفیت موازی بر حسب فاراد می‌باشند. واحد اتلاف دی‌الکتریک $(\Omega.F.Hz)^{-1}$ است و واحد رسانندگی ac بر حسب $(\Omega.m)^{-1}$ است.



شکل ۷ نمودار ثابت دی‌الکتریک بر حسب بسامد برای نمونه‌های آلائیده شده با مس و درصد‌های مختلف ایتیریم $.Bi_{1-x}Y_xFe_{0.8}Cu_{0.2}O_3$



شکل ۸ نمودار اتلاف دی‌الکتریک بر حسب بسامد برای نمونه‌های آلائیده شده با مس و درصد‌های مختلف ایتیریم $.Bi_{1-x}Y_xFe_{0.8}Cu_{0.2}O_3$



شکل ۹ نمودار رسانندگی σ_{ac} بر حسب بسامد برای نمونه‌های آلائیده شده با مس و درصدهای مختلف ایتیریم $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$.

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش فریت بیسموت آلایش داده شده با مس ($\text{BiFe}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$) به مقدار $y = 0.20$ تهیه و آنگاه آلایش آن با ایتیریم $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}\text{O}_3$ با مقادیر ایتیریم $x = 0.1, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ به روش سل-ژل در دمای 650°C و زمان ۱ ساعت تهیه شد. سپس ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و دی‌الکتریکی نمونه‌ها با استفاده از آنالیزهای XRD، FT-IR، FESEM، EDX، VSM و LCR متر مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفت. نتایج XRD نمونه‌های بدون آلایش و آلائیده شده با ایتیریم و مس مشخص شد که با افزایش مقدار آلایش ایتیریم اندازه متوسط نانو بلورک‌ها کاهش یافته‌اند که این کوچک‌تر شدن ذرات، سبب تغییر زاویه پیوندی Fe-O-Fe و تغییر ساختار لوزی رخ به شبه مکعبی شده است. از نتایج آنالیز FT-IR نمونه‌های بدون آلایش و آلائیده شده با ایتیریم و درصدهای مختلف مس مشخص شد که با افزایش ایتیریم و مس، دره‌های مربوط به ارتعاشات کششی Fe-O کم‌کم محو شده‌اند و در نتیجه ارتعاشات خمشی نیز مقداری افزایش یافته که این تغییر در زاویه پیوندی O-Fe-O سبب ایجاد نامتقارنی در ساختار و موجب بهبود ویژگی‌های دی‌الکتریکی نمونه‌ها شده است. بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت و آلائیده شده با ایتیریم و مس نشان داد که نمونه‌ها ویژگی فرومغناطیسی خوبی را از خود نشان داده‌اند. از بررسی نتایج بدست آمده از LCR متر در تمام نمونه‌های تهیه شده (خالص و آلائیده شده با مس و ایتیریم) با افزایش بسامد، ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک کاهش یافته در صورتی که رسانندگی



الکتریکی افزایش یافته است. همچنین آرایش مس و ایتريم سبب بهبود ویژگی دی الکتریکی نمونه ها شده است.

۵. تقدیر و تشکر

این پژوهش به کمک دانشگاه شهید چمران اهواز، ایران [SCU.SP1401.130] پشتیبانی شده است.

منابع

- [1] Eerenstien W., Mathur N. D., Scott J. F., Multiferroic and magnetoelectric materials, *J. Nature Mater*, **442**, 759-765, 2006.
- [2] Palstra T. T. M., Blake G. R., Multiferroic Materials: Physics and Properties. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology Encyclopedia of Materials*, Elsevier, 1-7, 2006.
- [3] Khomskii D., Classifying multiferroics: Mechanisms and effects, *Physics*, **2**, 1-8, 2009.
- [4] Ramesh R., Spaldin N. A., Multiferroics: progress and prospects in thin films, *Nature Mater*, **6**, 9-21, 2007.
- [5] Gustau C., Scott J. F., Physics and application of bismuth ferrite, *J. Adv. Mater*, **21**, 2463-2485, 2009.
- [6] Fischer P., Polomska M., Sosnowska I., Szymanski M., Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃, *J. Phys. C*, **13**, 1931, 1980.
- [7] Wang Y. H., Qi X., The effects of nickel substitution on bismuth ferrite, *Procedia Engineering*, **36**, 455-461, 2012.
- [8] Smolenskii G., Ioffe V., Colloquia International du Magnetism, *Communication*, **71**, 1958.
- [9] Achenbach G. D., James W. J., Gerson R., Preparation of Single-Phase Polycrystalline BiFeO₃, *Journal of American Ceramic Society*, **50**, 437, 1967.
- [10] Mousavi Ghahfarokhi S. E., HelfiKh., Zargar Shoushtari M., Synthesis of the Single-Phase Bismuth Ferrite (BiFeO₃) Nanoparticle and Investigation of Their Structural, Magnetic, Optical and Photocatalytic Properties, *Advanced Journal of Chemistry-Section A*, **5**, 45-58, 2022.
- [11] Muneeswaran M., Jegatheesan P., Giridharan N. V., Synthesis of nanosized BiFeO₃ powders by co-precipitation, *J. Exp. Nanosci.*, **8**, 341-346, 2013.
- [12] Das R., Sarkar T., Mandal K., Multiferroic properties of Ba²⁺ and Gd³⁺ co-doped bismuth ferrite: magnetic, ferroelectric and impedance spectroscopic analysis, *journal of Applied Physics*, **45**, 1-10, 2012.
- [13] Xi, X.J., Wang, S.Y., Liu, W.F., Wang, H.J., Guo, F., Wang, X., Gao, J. and Li, D.J., Modulation of electric conduction in La-Mg codoped multiferroic BiFeO₃ ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, **603**, 224-229, 2014.
- [14] Mousavi Ghahfarokhi [S. E.](#), Rahimi Larki [M.](#), Kazeminezhad I., Investigation of the Structural, Magnetic, Dielectric, and Optical Properties of Mn and Co-Doped BiFeO₃ (Bi_{1-x} Co_x Fe_{0.8} Mn_{0.2} O₃) Nanoparticles, *IEEE Transactions on Magnetics*, **56**, 2000109-2000118, 2020.



- [15] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Ghanbari L., Kazeminezhad I., Synthesizing $\text{Bi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ nanoparticles and investigating their structural, optical and photocatalytic properties, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **34**, 469–478, 2021.
- [16] Bellakki M. B., Manivannan V., Citrate-gel synthesis and characterization of yttrium-doped multiferroic BiFeO_3 , *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, **53**, 184-192, 2010.
- [17] Mejía Gómez A., Canaria C., R Ochoa Burgos., Ortiz C A, Supelano G I., Parra Vargas C A, Structural study of yttrium substituted BiFeO_3 , *Journal of Physics: Conference Series*, **687**, 012091, 2016.
- [18] Sheoran N., Kumar A., Kumar V., Banerjee A., Structural, Optical, and Multiferroic Properties of Yttrium (Y^{3+}) Substituted BiFeO_3 Nanostructures, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **33**, 2017–2029, 2020.
- [19] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Rahimi Larki M., Kazeminezhad I., The Effect of Mn doped on the Structural, Magnetic, Dielectric and Optical Properties of Bismuth Ferrite ($\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$) Nanoparticles, *Vacuum*, **173**, 109143-109152, 2020.
- [20] Gharehchelo, A., Effect co-doped of Ba and Sm on the structural, dielectric and magnetic properties of bismuth ferrite nanopowders, MSc Thesis, Semnan University, 2014.
- [21] Mohamadiyan, F., Investigating of BiFeO_3 multiferroic powders properties with co-doped of La and Sm, MSc Thesis, Semnan University, 2015.
- [22] Rahimi Leraki, M., Effect of addition of Mn and Co elements on the structural, magnetic, electrical and optical properties of BiFeO_3 nanoparticles by the sol-gel method", MSc Thesis, Shahid Chamran University of Ahvaz (2017).
- [23] Lotey G.S., and Verma N.K., Multiferroism in rare earth metals-doped BiFeO_3 nanowires, *Superlattices and Microstructures*, **60**, 60-66, 2013.
- [24] Sarkar K., Mukherjee S., Mukherjee S., Structural, electrical and magnetic behaviour of undoped and nickel doped nanocrystalline bismuth ferrite by solution combustion route, *Processing and Application of Ceramics*, **9**, 53-60, 2015.
- [25] Durai S. V., Kumar E., Muthuraj D., Jothy V. B., Investigation on Electrical and Structural Properties of Manganese Dioxide Nanoparticles, *Journal of Nano-and Electronic Physics*, **12**, 03011, 2020.



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license) (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

