



دانشگاه صنعتی شیراز

دانشکده مهندسی و علم مواد

عنوان پایان نامه:

**بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی نانوذرات
فریت بیسموت آلاینده شده با عنصر گادولونیوم سنتز شده
به روش هم رسوبی**

پایان نامه کارشناسی ارشد

در رشته مهندسی مواد - گرایش الکتروسرامیک

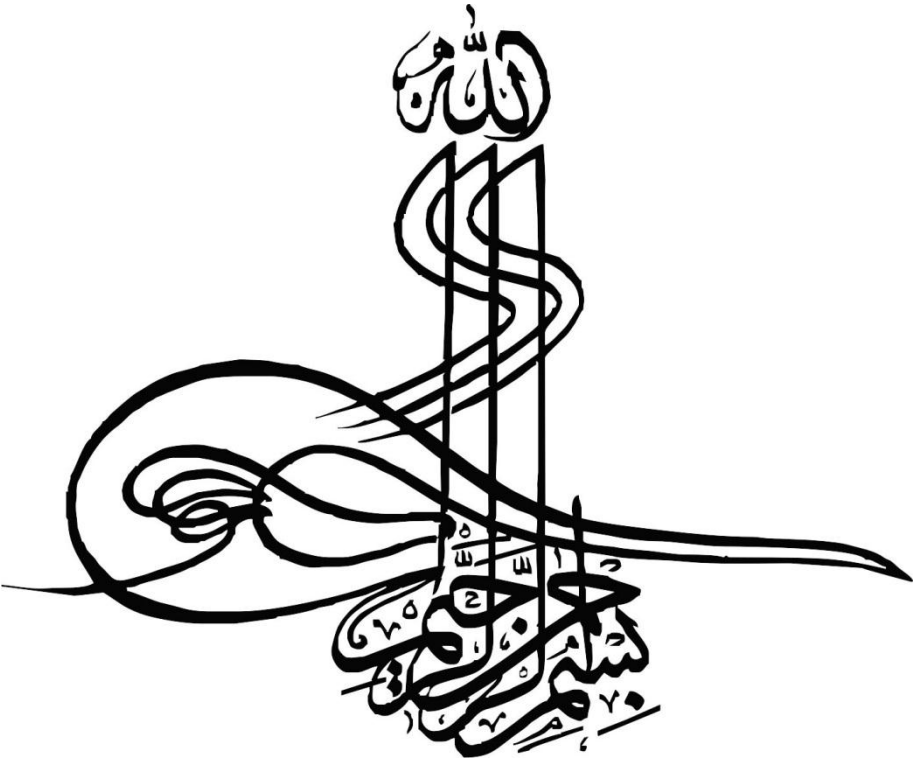
نگارش:

سجاد محمدی

استاد راهنما:

دکتر هومان شکراللهی

آبان ماه ۱۳۹۲



بسمه تعالی

**بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی نانو ذرات فریت بیسموت آلاییده
شده با عنصر گادولونیوم سنتز شده به روش هم رسوبی**

پایان نامه ارائه شده به عنوان بخشی از فعالیتهای تحصیلی

توسط:

سجاد محمدی

برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

گروه مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شیراز

ارزیابی پایان نامه توسط هیات داوران با درجه: عالی

دکتر هومان شکراللهی استادیار مهندسی و علم مواد (استاد راهنما)

دکتر علی مشرقی استادیار مهندسی و علم مواد (استاد مشاور)

دکتر فرهاد شهریاری نوگورانی استادیار مهندسی و علم مواد (استاد داور)

مدیر امور آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه: نصرت الله علی قنبری

حق چاپ محفوظ و مخصوص به دانشگاه صنعتی شیراز است.

تقدیم بہ:

خدائی کہ آفرید،

جہان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را

و بہ کسانی کہ عشقشان را در وجودم دمید.

از استادان گرامیم

جناب آقای دکتر شکراللهی و جناب آقای دکتر مشرقی سپاسگذارم چرا که بدون راهنمایی های ایشان، تامین این

پایان نامه بسیار مشکل می نمود.

چکیده:

بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی نانوذرات فریت بیسموت آلاینده شده با عنصر گادولونیوم سنتز شده به روش هم‌رسوبی

نگارش:

سجاد محمدی

فریت بیسموت BiFeO_3 (BFO) را می‌توان تنها اکسید مولتی فروبیک دانست که در دمای محیط می‌تواند دو خاصیت مغناطیسی ضعیف و فروالکتریکی قوی را همزمان از خود نشان دهد. به دلیل خواص مغناطیسی ضعیف این ماده، در سالهای اخیر پژوهشگران شروع به تحقیقات گسترده در زمینه افزایش خواص مغناطیسی و همچنین بهبود خواص دی‌الکتریک این ماده نموده‌اند که از آن جمله می‌توان به آلاینده شدن عناصر شبکه فریت بیسموت با عناصر دیگر نظیر عناصر کمیاب خاکی اشاره کرد. گادولونیوم یکی از عناصر کمیاب خاکی می‌باشد که در این تحقیق تاثیر آن بر فریت بیسموت مورد بررسی قرار گرفته است. در این تحقیق نانوبلورهای سرامیکی فریت بیسموت آلاینده شده با عنصر گادولونیوم با فرمول عمومی $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ($x=0$ و $0/05$ و $0/10$ و $0/15$) به روش هم‌رسوبی شیمیایی در دمای محیط سنتز گردید و سپس با استفاده از دو روش تف‌جوشی معمولی و تف‌جوشی ماکروویو نمونه‌های حجیم ساخته شد. خواص ساختاری و خواص مغناطیسی ماده به ترتیب با استفاده از آزمون پراش اشعه ایکس و دستگاه مغناطش متر لرزشی مورد تحلیل قرار گرفت. نتایج بررسی ساختاری نشان داد افزودن گادولونیوم تا مقدار حدود $x=0/10$ تقریباً باعث حذف فازهای ناخالصی غنی از آهن و بیسموت در کنار تشکیل فاز اصلی می‌گردد. همچنین افزایش مقدار x تا $0/15$ ، باعث شروع تغییر ساختار کریستالی ماده از رومبوهدرال به اورتورمبیک خواهد گردید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تحت گسیل میدانی نشان داد، تف‌جوشی به روش ماکروویو باعث جلوگیری از رشد بی‌رویه دانه‌ها، که عامل مخرب در خواص دی‌الکتریک ماده به شمار می‌آید، گردیده است. بررسی‌های مغناطیسی نیز نشان داد که افزودن گادولونیوم تا 5 برابر باعث بهبود مغناطش اشباع ماده شده است، بطوریکه از $0/13$ (emu/g) برای نمونه خالص تا حدود $0/63$ (emu/g) برای نمونه $\text{Bi}_{0/85}\text{Gd}_{0/15}\text{FeO}_3$ افزایش یافته است.

کلید واژه‌ها: فریت بیسموت، نانوبلورهای سرامیکی، مولتی فروبیک، آلاینده شده با گادولونیوم، خواص مغناطیسی و فروالکتریکی.

فهرست مطالب

عنوان.....	صفحه
فصل ۱ : مقدمه.....	۱.....
پیشگفتار.....	۲.....
۱-۱. پیشینه تحقیق.....	۴.....
۲-۱. هدف از تحقیق.....	۶.....
فصل ۲: زمینه موضوع و مروری بر پژوهش‌ها.....	۸.....
۱-۲. مقدمه‌ای بر ویژگی‌های مواد.....	۹.....
۱-۱-۲. قطبیدگی و خاصیت فروالکتریک.....	۹.....
۲-۱-۲. فرومغناطیس.....	۱۲.....
۳-۱-۲. پیزوالکتریسیته.....	۱۵.....
۲-۲. مقدمه‌ای بر فریت بیسموت و $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$	۱۷.....
۱-۲-۲. ساختار کریستالی.....	۱۷.....
۲-۲-۲. خواص فروالکتریکی.....	۱۹.....
۳-۲-۲. خواص پیزوالکتریکی.....	۲۳.....
۴-۲-۲. خواص مغناطیسی.....	۲۵.....
۵-۲-۲. حوزة و دیواره حوزة‌ها.....	۲۹.....
۶-۲-۲. تزویج مگنتوالکتریکی.....	۳۱.....
۷-۲-۲. روشهای سنتز BiFeO_3	۳۲.....
۸-۲-۲. روش‌های تف‌جوشی.....	۳۹.....
فصل ۳: روش انجام آزمایش.....	۴۴.....
۱-۳. مواد اولیه و تجهیزات مورد استفاده.....	۴۵.....
۲-۳. سنتز به روش هم‌رسوبی.....	۴۶.....
۳-۳. تف‌جوشی.....	۴۸.....
۴-۳. آزمون‌ها و اندازه‌گیری خواص.....	۴۸.....
فصل ۴: بحث و نتایج.....	۵۱.....

۵۲	۱-۴. آنالیز آزمون پراش اشعه ایکس
۵۹	۲-۴. آنالیز تصاویر میکروسکوپ الکترونی
۶۶	۳-۴. آنالیز آزمون طیف سنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس (EDS)
۶۸	۴-۴. آنالیز خواص مغناطیسی
۷۲	۵-۴. اندازه گیری ثابت دی الکتریک و تلفات الکتریکی
۷۵	۶-۴. بررسی منحنی های پسماند الکتریکی
۷۷	فصل ۵: نتیجه گیری و پیشنهادات
۷۸	۱-۵. جمع بندی و نتیجه گیری
۷۹	۲-۵. راه آینده
۸۰	فهرست مراجع

فهرست شکل‌ها

عنوان شکل	صفحه
شکل ۱-۲. رفتار و جهت فروالکتریکی ناشی از تغییر جهت میدان P قطبش‌پذیری الکتریکی، E میدان الکتریکی اعمالی و P_s قطبش‌پذیری خودبه‌خودی ماده در غیاب میدان خارجی می‌باشد [۲۶].....	۱۰
شکل ۲-۲. ساختار مکعبی در دماهای بالا (سمت چپ)؛ ساختار تتراگونال در دمای پایین (سمت راست) برای ساختار فروالکتریکی تیتانات سرب [25].....	۱۲
شکل ۲-۳. نمای شماتیک نظم‌های متفاوت دوقطبی در مواد مغناطیسی (a) پارامغناطیس (b) فرومغناطیس (c) آنتی‌فرومغناطیس (d) فری مغناطیس [۲۹].....	۱۴
شکل ۲-۴. مکانیزم تبدالی کرامرز-آندرسون برای ایجاد خاصیت آنتی‌فرومغناطیس در مواد.....	۱۵
شکل ۲-۵. (a) پیزوالکتریک مستقیم (b) پیزوالکتریک معکوس [۲۸].....	۱۶
شکل ۲-۶. ساختار کریستالی BiFeO_3 (a) ارتباط بین جهت‌ها در واحدهای شبکه (c) مکعبی (r) رومبوهدرال و (h) هگزاگونال. (b) سلول واحد هگزاگونال که اتم‌های بیسموت با رنگ روشن و هشت‌وجهی‌های اکسیژن با رنگ تیره‌تر نشان داده شده.....	۱۸
شکل ۲-۷. قطبش‌پذیری در ساختار پروسکایت BiFeO_3 بوسیله اختلاف در جابجایی S و t که به ترتیب جابجایی کاتیون‌های بیسموت و آهن در شبکه می‌باشد. [۴۱].....	۲۱
شکل ۲-۸. ارتباط دمای کوری فروالکتریکی T_c با میزان آلیش عنصر Nd در فریت بیسموت [۳۷].....	۲۲
شکل ۲-۹. قطبش‌پذیری در ساختار پروسکایت در اثر اعمال میدان خارجی (بالا) و در اثر اعمال تنش مکانیکی (پایین) [۲۵].....	۲۴
شکل ۲-۱۰. تغییرات دمای کوری بر خاصیت پیزوالکتریک‌های سرامیکی [۴۴].....	۲۵
شکل ۲-۱۱. ساختار و جهت‌گیری آنتی‌فرومغناطیسی G -type. در این ساختار ممان‌های مغناطیسی در هر مکان برخلاف جهت ممان‌های مجاور خود چه در لایه‌ها و چه در زیرلایه‌ها می‌باشد [۴۶].....	۲۶
شکل ۲-۱۲. (a) مکانیزم آنتی‌فرومغناطیس با اسپین‌های مغناطیسی مخالف بین دو اتم آهن (b). ساختار چرخش-یافته، یک ممان مغناطیسی کوچک ناشی از اختلاف زاویه بین اسپین‌های مغناطیسی ایجاد می‌کند که با M نشان داده شده است.....	۲۷
شکل ۲-۱۳. ممان‌های مغناطیسی ضعیف ناشی از چرخش اسپین‌های مغناطیسی که در یک تناوب ۶۲-۶۴ نانومتری تکرار می‌شوند [۲۱].....	۲۷
شکل ۲-۱۴. حلقه پسماند مغناطیسی برای نمونه فریت بیسموت ۱۱۰-۱۶۰ نانومتری و نمونه‌های حجیم [۳۹].....	۲۹
شکل ۲-۱۵. حرکت دیواره‌حوزه‌ها متناسب با سوئیچ فروالکتریکی [۲۵].....	۳۰

شکل ۲-۱۶. تصویر دیواره حوزه‌ی 71° در فریت بیسموت. دیواره حوزه‌ی 71° با رنگ خاکستری روشن و جهت قطبش‌پذیری با بردار P و صفحه اسپین‌های چرخش یافته مغناطیسی در شکل با رنگ خاکستری تیره نمایش داده شده است [۲۱].

شکل ۲-۱۷. دیاگرام فازی فریت بیسموت خالص [۵۴].

شکل ۲-۱۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی بعد از تفجوشی به روش معمولی در کوره جعبه‌ای برای نمونه $\text{Bi}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$.

شکل ۲-۱۹. تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی بعد از تفجوشی به روش معمولی در کوره جعبه‌ای برای نمونه $\text{Bi}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$.

شکل ۳-۱. تصویر شماتیک از سنتز فریت بیسموت بروش هم‌رسوبی. (a) روش قدیمی (b) روش بهینه شده [۵۷].

شکل ۳-۲. مدار ساویر- تاور برای اندازه‌گیری حلقه‌ی پسماند الکتریکی [۴۸].

شکل ۴-۱. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه خالص فریت بیسموت تولید شده به روش هم‌رسوبی.

شکل ۴-۲. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه خالص فریت بیسموت تولید شده به روش سیترات-نیترات.

شکل ۴-۳. الگوی پراش اشعه ایکس برای نانوذرات $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$.

شکل ۴-۴. الگوی پراش اشعه ایکس برای نانوذرات $\text{Bi}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$.

شکل ۴-۵. الگوی پراش اشعه ایکس برای نانوذرات $\text{Bi}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$.

شکل ۴-۶. الگوی پراش اشعه ایکس برای نانوذرات $\text{Bi}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{FeO}_3$.

شکل ۴-۷. الگوهای پراش اشعه ایکس $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ سنتز شده به روش هم‌رسوبی. تغییر مکان پیک‌های ایجاد شده به سمت راست در اثر تغییر مقدار آرایش اتفاق افتاده است.

شکل ۴-۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی تحت گسیل میدانی (FESEM) قبل از تفجوشی، برای نمونه فریت بیسموت خالص سنتز شده به روش هم‌رسوبی.

شکل ۴-۹. تصویر میکروسکوپ الکترونی تحت گسیل میدانی (FESEM) قبل از تفجوشی، برای نمونه $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ سنتز شده به روش هم‌رسوبی.

شکل ۴-۱۰. تصویر میکروسکوپ الکترونی تحت گسیل میدانی (FESEM) قبل از تفجوشی، برای نمونه $\text{Bi}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ سنتز شده به روش هم‌رسوبی.

شکل ۴-۱۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی تحت گسیل میدانی (FESEM) قبل از تفجوشی، برای نمونه $\text{Bi}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$ سنتز شده به روش هم‌رسوبی.

شکل ۴-۱۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی تحت گسیل میدانی (FESEM) بعد از تفجوشی به روش ماکروویو، برای نمونه فریت بیسموت خالص.

شکل ۴-۱۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی تحت گسیل میدانی (FESEM) بعد از تفجوشی به روش ماکروویو، برای نمونه $\text{Bi}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$.

- شکل ۴-۱۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی تحت گسیل میدانی (FESEM) بعد از تفجوشی به روش ماکروویو، برای نمونه $\text{Bi}_{0/90}\text{Gd}_{0/10}\text{FeO}_3$ ۶۴
- شکل ۴-۱۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی تحت گسیل میدانی (FESEM) بعد از تفجوشی به روش ماکروویو، برای نمونه $\text{Bi}_{0/85}\text{Gd}_{0/15}\text{FeO}_3$ ۶۴
- شکل ۴-۱۶. طیف سنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس (EDS) برای نمونه فریت بیسموت خالص ۶۷
- شکل ۴-۱۷. طیف سنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس (EDS) برای نمونه $\text{Bi}_{0/95}\text{Gd}_{0/05}\text{FeO}_3$ ۶۷
- شکل ۴-۱۸. طیف سنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس (EDS) برای نمونه $\text{Bi}_{0/90}\text{Gd}_{0/10}\text{FeO}_3$ ۶۸
- شکل ۴-۱۹. طیف سنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس (EDS) برای نمونه $\text{Bi}_{0/85}\text{Gd}_{0/15}\text{FeO}_3$ ۶۸
- شکل ۴-۲۰. حلقه‌ی پسماند مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت خالص سنتز شده به روش هم‌رسوبی ۶۹
- شکل ۴-۲۱. حلقه‌های پسماند مغناطیسی نانو ذرات $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ با مقادیر مختلف گادولونیوم ۷۰
- شکل ۴-۲۲. رفتار مغناطیسی نانو ذرات $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ با مقادیر مختلف گادولونیوم در مجاورت میدان صفر ۷۱
- شکل ۴-۲۳. تغییرات ثابت دی‌الکتریک نسبت به فرکانس در دمای محیط برای $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ، در نمونه‌های تفجوشی شده ۷۳
- شکل ۴-۲۴. تغییرات تانژانت تلفات نسبت به فرکانس در دمای محیط برای $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ، در نمونه‌های تفجوشی شده ۷۳
- شکل ۴-۲۵. حلقه‌ی پسماند فروالکتریکی برای $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ در نمونه‌های تفجوشی شده ۷۶

فهرست جدول‌ها

عنوان جدول	صفحه
جدول ۱-۲. تاثیر جانشینی عناصر مختلف کمیاب خاکی بجای بیسموت بر دمای کوری فروالکتریکی در شبکه فریت بیسموت [۳۷].....	۲۳
جدول ۲-۲. خلاصه‌ای از روش‌های سنتز فریت بیسموت [۴۸].....	۳۵
جدول ۱-۴. اندازه بلورک‌ها به دست آمده از الگوهای پراش اشعه ایکس در فریت بیسموت خالص و آلائیده شده با گادولونیوم.....	۵۵
جدول ۲-۴. چگالی نمونه‌های حجیم فریت بیسموت آلائیده شده با عنصر گادولونیوم تف جوشی شده به روش ماکروویو.....	۶۵
جدول ۳-۴. آنالیز رفتار مغناطیسی نانوذرات فریت بیسموت آلائیده با عنصر گادولونیوم.....	۷۱

فصل ١ : مقدمه

پیشگفتار

افزایش تقاضا برای بهبود کارایی و سرعت در دستگاه‌های حافظه الکترونیکی به صورت همیشگی، از مهم‌ترین دلایل علاقه‌مندی و مطالعه بر روی مواد مرتبط با این فن‌آوری می‌باشد [۱]. شاخه جدیدی که در این زمینه به تازگی مورد توجه قرار گرفته است، حافظه‌های جانبی تصادفی فروالکتریکی^۱ می‌باشد. این نوع حافظه‌ها ما را قادر می‌سازد تا سلول حافظه، با اندازه کوچک‌تر و همچنین حافظه‌های چهار حالت با استفاده از خواص ترکیبی دوقطبی‌های الکتریکی و مغناطیسی ایجاد نماییم [۲, ۳]. پدیده تزویج الکترومغناطیس^۲ [۴] که بواسطه وابستگی خواص فروالکتریک و مغناطیس در برخی مواد بوجود می‌آید، باعث می‌شود که بتوان نوشتن اطلاعات بر روی حافظه‌ها به صورت الکتریکی و خواندن آن‌ها را به صورت مغناطیسی انجام شود. از آنجا که نوشتن داده‌ها توسط قطبیدگی الکتریکی سریع‌تر از قطبیدگی مغناطیسی رخ می‌دهد، داده‌ها به صورت فروالکتریکی در آن‌ها نوشته و چون خواندن داده‌ها به صورت مغناطیسی با سهولت بیشتر و بدون تخریب اطلاعات رخ می‌دهد، اطلاعات به کمک این پدیده خوانده می‌شود [۵, ۶].

موضوع مهم دیگر در حوزه مهندسی و علم مواد که در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است، ساخت مواد مولتی فروبییک^۳ با خاصیت پیزوالکتریک^۴ و خالی از سرب می‌باشد. موادی که امروزه برای کنترل دستگاه‌های الکترومکانیکی مانند حسگرها و مبدل‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد، مواد سرب-زیرکونات-تیتانات^۵ می‌باشد. اما استفاده از سرب در تولیدات صنعتی به دلیل حضور در لیست مواد خطرناک برای سلامتی انسان‌ها تحت مقررات سخت قرار گرفته است [۷, ۸]. هم‌اکنون اتحادیه اروپا و کشورهای زیادی استفاده از پیزوالکتریک‌های سرب‌دار را محدود نموده و در تلاش برای جایگزین نمودن آنها می‌باشند [۹].

به راحتی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که سرمایه‌گذاری و نوآوری در زمینه‌هایی که اشاره شد، می‌تواند علاقه‌مندی چشم‌گیری را در زمینه‌های علمی و اقتصادی به خود معطوف نماید. فریت بیسموت با فرمول عمومی BiFeO_3 (BFO) را می‌توان تنها ماده‌ی اکسیدی دانست که می‌تواند در دمای محیط هر دو خاصیت مغناطیسی و فروالکتریکی را از خود نشان دهد. به

۱ Ferroelectric Random Access Memory (FeRAM)

۲ Electromagnetic coupling

۳ Multiferroics

۴ Pizelectric

۵ Lead(Pb) Zirconate Titanate (PZT)

همین منظور است که فریت بیسموت بخش اعظم پژوهش‌ها و تحقیقات در زمینه مواد مولتی-فررویک را تا به امروز به خود اختصاص داده است [۱۰]. مواد مولتی فررویک به دسته‌ای از مواد گفته می‌شود که می‌توانند دو یا چند نظم فررویکی را همزمان دارا باشند. نظم‌های فررویکی شامل چهار نظم فرومغناطیس^۱، نظم فروالکتریک، نظم فروالاستیک^۲ و نظم فروترویدیک^۳ می‌باشد.

در مولتی فررویک‌ها با حضور چند نظم از نظم‌های فررویکی به طور همزمان، چندین حالت مغناطش، قطبیدگی، الاستیکی و ترویدیکی به وجود خواهد آمد. استفاده از ترکیب این نظم‌ها، در صورت کاربردی شدن، راندمان کاری این مواد را به شدت افزایش می‌دهد. چنانچه در یک حافظه مولتی فررویک نظم فروالکتریک و فرومغناطیس با هم وجود داشته باشد، یک جفت‌شدگی^۴ قوی میانشان ایجاد خواهد شد که مزیت‌های هر دو حافظه‌ی فرومغناطیسی و فروالکتریک را یکجا دارا می‌باشد و علاوه بر آن معایب همدیگر را نیز همپوشانی می‌نمایند. همچنین سازگاری فریت بیسموت با Si و SiO₂، که به عنوان مواد پایه در صنعت الکترونیک مدرن مورد استفاده قرار می‌گیرند، باعث شده BiFeO₃ و ترکیبات جانبی آن جایگاه بسیار والایی برای معرفی و استفاده در تولید انبوه و صنعتی به خود اختصاص دهند [۱].

علی‌رغم اینکه هنوز تحقیقات در زمینه کاربردی‌سازی خواص مولتی فررویک فریت بیسموت در شاخه اسپینترونیک^۵ به نتایج نهایی نرسیده اما در واقع علاقه‌مندی‌های جدید بر روی این ماده در آخرین پژوهش‌هایی که توسط آقای رامش^۶ و همکاران [۱۱] در سال ۲۰۰۳ انجام گرفت، ایجاد شده است، بطوریکه آنها توانستند برای فریت بیسموت خواص مغناطیسی بالا و قطبش‌پذیری بسیار خوب تا ۱۵ برابر نمونه‌های حجیم^۷ را در تحقیقات خود گزارش نمایند. همچنین محققان دیگر [۱۲, ۱۳] نیز توانستند در زمینه عملکرد همزمان خواص فروالکتریک و مغناطیسی و تزویج مگنتوالکتریک در این ماده پرداخته و به بررسی بیشتر پدیده جفت‌شدگی الکترومغناطیس در این ماده بپردازند.

در این پژوهش نیز که به منظور بهبود خواص مگنتوالکتریک در فریت بیسموت انجام گرفته

۱ Ferromagnetic

۲ Ferroelastic

۳ Ferrotroidicity

۴ Coupling

۵ Spintronic

۶ Ramesh

۷ Bulk

است، نانوبلورهای فریت بیسموت آلاینده شده با عنصر گادولونیوم با درصد های مولی ۰ و ۵ و ۱۰ و ۱۵ با استفاده از روش هم‌رسوبی شیمیایی فرآوری گردید. به منظور بررسی مفیدتر تغییرات فازی، نمونه با جانشینی ۲۰ درصد مولی عنصر آلاینده نیز تهیه و در بررسی خواص ساختاری مورد استفاده قرار گرفت. سنتز به روش هم‌رسوبی یکی از روش‌های ساده و کم‌هزینه و در عین حال مناسب برای سنتز فریت بیسموت به لحاظ کاستن از درصد فازهای ثانویه می‌باشد. دمای تبخیر پایین بیسموت، باعث خروج بیسموت از شبکه در دماهای بالا می‌گردد [۱۰]، بنابراین کاهش مقدار عنصر بیسموت باعث تغییر در استوکیومتری واکنش گردیده و سبب تولید فازهای ثانویه در پودر سنتز شده می‌گردد. در روش هم‌رسوبی به واسطه انجام واکنش در دمای محیط، کاهش خروج بیسموت از شبکه و کاستن از فازهای ثانویه نامطلوب در کنار BiFeO_3 را خواهیم داشت. در فصل بحث و نتایج به بررسی بیشتر در مورد مقدار فازهای ثانویه در دو روش مورد آزمایش برای سنتز فریت بیسموت پرداخته خواهد شد. یکی از محدودیت‌هایی که پیش روی تولید نمونه‌های حجیم از نانوذرات فریت بیسموت وجود دارد، تفجوشی و ساخت نمونه‌های حجیم با چگالی بالا و در عین حال جلوگیری از رشد دانه‌ی بی‌رویه در این ماده می‌باشد که باعث تخریب خواص دی‌الکتریک می‌گردد. روش تفجوشی ماکروویو روش مورد استفاده در این تحقیق می‌باشد که برای تولید نمونه‌های حجیم با چگالی بالا و رشد دانه کم مورد استفاده قرار گرفته است. استفاده از این روش در این تحقیق باعث بهبود خواص الکتریکی و افزایش چشمگیر در ثابت دی‌الکتریک ماده گردیده است.

۱-۱. پیشینه تحقیق

ایده اولیه در مورد اینکه کریستال‌ها می‌توانند به طور همزمان خاصیت مغناطیسی و الکتریکی (مولتی فروبیک) داشته باشند توسط پی‌یر کوری^۱ در قرن ۱۹ میلادی ارائه گردید [۱۰]. در سال ۱۹۲۰ میلادی بعد از کشف‌های جدید در زمینه سویچ‌زنی در برخی از مواد فروالکتریک، تلاش‌هایی توسط پری‌یر^۲ برای پیشنهاد اولین ماده مولتی فروبیک انجام گرفت ولی موادی که پیشنهاد داده شد ترکیبات نیکل بوده که امروزه دریافته‌اند که وجود خواص مولتی فروبیکی در آن غیرممکن می‌باشد [۱۴، ۱۵]. بعد از آن تحقیقات در مورد مواد

۱ Pierre Curie

۲ Perrier

مولتیم‌فروویک در آزمایشگاه‌ها به نتیجه‌ای نرسید و تنها در سال ۱۹۵۹ آقای ژیالوشینسکی^۱ توانست خاصیت مگنتوالکتریکی مواد را به صورت رابطه‌ای خطی با انرژی آزاد بیان کند [۱۶].

$$G(P, M, T) = \alpha_{ij} P_i M_j \quad (1-1)$$

در این رابطه P قطبش‌پذیری الکتریکی و M مغناطش‌پذیری ماده می‌باشد. اگرچه Cr_2O_3 یک ماده پارالکتریک و آنتی فرومغناطیس بود اما پیش‌بینی این رابطه در مورد خواص فروالکتریکی و مغناطیسی با نتایج تجربی بدست آمده از آن که توسط آستروف^۲ بدست آمد، مطابقت داشت [۱۷]. می‌توان گفت بعد از آن تا چند سال گزینه‌ی مناسبی برای انتخاب به عنوان مولتی‌فروویک وجود نداشت تا اینکه آقای اشמיד^۳ کار بر روی بروساید^۴ را به عنوان اولین ماده مولتی‌فروویک شناخته شده شروع کرد ولی این ماده تنها در دماهای بسیار پایین این خاصیت را از خود نشان می‌داد [۱۸] و عملاً استفاده کاربردی از آن امکان‌پذیر نبود.

آقای اسمولنسکی^۵ و همکاران در لنینگراد که از سال ۱۹۵۹ تحقیقات خود را بر روی فریت بیسموت $BiFeO_3$ آغاز کرده بودند توانستند سرانجام به خواص مولتی‌فروویک این ماده پی ببرند [۱۹] و فریت بیسموت را به عنوان تنها ماده مولتی‌فروویک که در دمای محیط می‌تواند این خواص خود را در خود حفظ کند، معرفی نمودند. آنها همچنین دریافتند به علت اینکه رسانایی زیادی در این ماده وجود دارد استفاده کاربردی از آن در ساخت قطعات کاربردی امکان‌پذیر نیست [۲۰]. آنها تلاش نمودند تا با آلایدن عناصر مختلف در مکان‌های A و B در ساختار کریستالی ABO_3 از این ماده استفاده کاربردی نمایند اما تحقیقات آنها به نتیجه‌ای نرسید و منجر به استفاده کاربردی از این ماده نشد. بعد از آن تا چندین سال پیشرفت در فعالیت‌های آزمایشگاهی انجام نشد تا اینکه در سال ۲۰۰۳ آقای رامش^۶ [۱۱] و همکاران با پژوهشی که بر روی فریت بیسموت به صورت لایه نازک انجام دادند، توانستند بهبود چشمگیری در خواص این ماده ایجاد نمایند و قطبیدگی باقی‌مانده^۷ الکتریکی P_r این ماده را تا ۱۵ برابر نسبت به اعدادی که برای نمونه‌های حجیم گزارش شده بود افزایش دهند. همچنین مغناطش‌پذیری

^۱ Dzyaloshinskii

^۲ Astrov

^۳ Schmid

^۴ Boracites

^۵ Smolenskii

^۶ Ramesh

^۷ Remnant polarization

ایجاد شده در این ماده تا $1 \mu_B$ بورمگنتون در واحد شبکه گزارش شد. تک کریستال رشدیافته، تولید شده از BiFeO_3 در سال ۲۰۰۶ مقدار بالایی از قطبیدگی الکتریکی، در حدود لایه نازک این ماده را نشان داد و نشان داد که قطبش پذیری بالا در این ماده یک ویژگی ذاتی این ماده می‌باشد [۲۱-۲۳]. در سال‌های اخیر نیز به صورت متعدد مروری بر پژوهش‌های گذشته و بیان مبانی نظری در مورد خواص فریت بیسموت ارائه گردیده که از آن جمله می‌توان به پژوهش دکتر شکراللهی و همکاران [۲۴] و آقای کاتالان^۲ و همکاران [۱۰] اشاره نمود. علاقه‌مندی به تشریح مبانی فیزیکی در تبیین خواص منحصر بفرد فریت بیسموت از یک طرف و پیشرفت‌های انجام شده در سال ۲۰۰۳ و بهبود چشمگیر خواص مولتی فروویکی در این ماده از طرف دیگر، امیدواری برای استفاده کاربردی از این ماده را بیش از گذشته نموده و زمینه‌ساز تحقیقات و پژوهش‌های جدید در این زمینه گردیده است.

۲-۱. هدف از تحقیق

هدف اصلی از انجام این تحقیق، بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و دی‌الکتریک در فریت بیسموت پس از افزودن عنصر گادولونیوم و جانشینی آن به جای عنصر بیسموت در این شبکه می‌باشد. همچنین افزایش مغناطش اشباع ضعیف ماده که یکی از مشکلات این ماده در استفاده کاربردی از آن می‌باشد، در این تحقیق مد نظر قرار داده شده است. بهبود خواص دی‌الکتریک فریت بیسموت از دیگر اهداف این تحقیق می‌باشد که در این راه از یکی از جدیدترین روش‌های تف‌جوشی یعنی تف‌جوشی ماکروویو برای بهبود خواص دی‌الکتریک استفاده شده است. همچنین با هدف بررسی هر چه بیشتر تاثیر تف‌جوشی ماکروویو، اثر دو روش مختلف تف‌جوشی ماکروویو و تف‌جوشی با کوره معمولی بر مورفولوژی و رشد دانه در فریت بیسموت آلائیده شده با عنصر گادولونیوم با درصدهای مشخص مورد بررسی قرار گرفت. بنابراین در فریت بیسموت خالص که دارای معایب مختلف از جمله مغناطش ضعیف و جریان نشستی بالا می‌باشد، با استفاده از روش آلایدن سعی شده با مهندسی ساختار کریستالی این معایب مرتفع گردد. همچنین در این پژوهش فرآوری فریت بیسموت آلائیده شده با عنصر گادولونیوم با هدف استفاده از مناسب‌ترین و ساده‌ترین روش به منظور کاهش فازهای ثانویه، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

^۱ Bohr magneton

^۲ Catalan

مجموع اهداف موردنظر در انجام این تحقیق در محورهای ذیل مورد توجه قرار گرفته است:

- ۱) آلاینده‌های نانوذرات فریت بیسموت با عنصر گادولونیوم با هدف بهبود در خواص مغناطیسی و دی‌الکتریک ماده مورد توجه قرار می‌گیرد.
- ۲) تفجوشی نانوپودر فرآوری شده به روش تفجوشی ماکروبو که با هدف جلوگیری از رشد دانه‌ها و بهبود خواص دی‌الکتریک در ماده پس از تفجوشی مورد استفاده قرار می‌گیرد.
- ۳) مطالعه ساختاری شبکه فریت بیسموت خالص و آلاینده شده با گادولونیوم با در نظر گرفتن تغییر فاز کریستالی که ناشی از جانشینی عنصر گادولونیوم به جای بیسموت می‌باشد. این بررسی با هدف به دست آوردن بهترین درصد افزودنی گادولونیوم با کمترین میزان فازهای ثانویه در کنار فاز اصلی فریت بیسموت انجام می‌گیرد.
- ۴) اندازه‌گیری‌های الکتریکی و بررسی خواص دی‌الکتریکی به منظور رسیدن به بهترین درصد آلاینده گادولونیوم در شبکه، مورد بررسی قرار خواهد گرفت.
- ۵) بهبود خواص مغناطیسی و افزایش مغناطیس‌پذیری ماده بمنظور از بین بردن یکی از معایب این ماده برای افزایش ثابت مگنتوالکتریک این ماده انجام خواهد شد.

فصل ۲: زمینه موضوع و مروری بر پژوهش‌ها