

رفتار دی الکتریک نسبت‌های مختلف مخلوط فریت لیتیم – تیتانات بیسموت تولید شده به روش سنتز احتراقی

مرضیه محمدرضایی لرکی^۱ و خلیل الله قیصری^{۲*}

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۳/۱۵، ش.ص ۱۳۹-۱۵۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۲۷)

چکیده

در این پژوهش، فریت لیتیم و تیتانات بیسموت جهت تولید یک کامپوزیت مولتی‌فروویک به روش سنتز احتراقی به کمک حرارت مایکروویو تولید شدند. کامپوزیت‌های $(x)[Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4] + (1-x)[Bi_4Ti_3O_{12}]$ در مقادیر وزنی مختلف از $x = (0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1)$ تهیه گردید. ارزیابی‌های فازی به کمک روش پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که فاز تیتانات بیسموت با ساختار کریستالی پرواسکایت و فریت لیتیم با ساختار کریستالی اسپینل در ذرات پودر تولیدی با موفقیت ایجاد شده است. ویژگی‌های دی الکتریک به کمک دستگاه القا، ظرفیت و مقاومت سنج ارزیابی گردید. نمونه کامپوزیت غنی از فریت لیتیم (حاوی ۷۰ درصد و ۹۰ درصد وزنی فریت لیتیم) نسبت به فریت لیتیم خالص و تیتانات بیسموت در کلیه بسامدها، از ثابت دی الکتریک بالاتری برخوردار است. ثابت دی الکتریک در نمونه تیتانات بیسموت و کامپوزیت حاوی ۱۰ درصد وزنی فریت لیتیم مستقل از بسامد میدان متناوب بوده اما در نمونه فریت لیتیم و سایر کامپوزیت‌ها، این شاخصه روند کاهشی قابل ملاحظه‌ای را با بسامد دنبال نموده است؛ به نحوی که در فریت لیتیم ثابت دی الکتریک از مقدار ۸۵۰۰ در بسامد ۱۰۰ Hz به مقدار ۱۸۰ در بسامد ۱ MHz کاهش یافته است. در منحنی‌های ثابت دی الکتریک بر حسب دما، قله‌هایی مشاهده می‌گردد که این قله‌ها با افزایش جزء تیتانات بیسموت کم و بیش به سمت دماهای بالاتر سوق می‌یابد. به عنوان نمونه در بسامد ۱ kHz، ثابت دی الکتریک بیشینه در نمونه فریت لیتیم در دمای ۲۵ °C با مقدار ۲۲۵۰ مشاهده شد؛ در صورتی که ثابت دی الکتریک بیشینه در نمونه حاوی ۷۰ درصد وزنی تیتانات بیسموت در دمای ۴۰۰ °C با مقدار ۵۹۹۰ مشاهده گردید.

واژه‌های کلیدی: تیتانات بیسموت، فریت لیتیم، سنتز احتراقی، ثابت دی الکتریک، هدایت الکتریکی جریان متناوب.

۱ - گروه مهندسی مواد دانشکده مهندسی دانشگاه شهید چمران اهواز

۲ - گروه مهندسی مواد دانشکده مهندسی دانشگاه شهید چمران اهواز

*-نویسنده مسئول مقاله: khgheisari@scu.ac.ir

پیشگفتار

مولتی فروبیک به حضور همزمان مغناطش و قطبش در یک ماده تک فاز یا یک کامپوزیت اشاره دارد. در یک کامپوزیت مولتی فروبیک، مغناطش ناشی از حضور یک جزء پیزومگنت (فری مغناطیس‌ها، فریت‌ها یا اکسیدهای مغناطیسی) و قطبش ناشی از حضور یک جزء پیزوالکتریک (فروالکتریک) ایجاد می‌گردد. در این کامپوزیت‌ها، مغناطش توسط قطبش و قطبش توسط مغناطش پدید می‌آید که اصطلاحاً به آن اثر مگنتوالکتریک (magnetolectric (ME) effect) گفته می‌شود [۴-۱]. ویژگی مگنتوالکتریک کاربردهای متنوعی را برای مولتی فروبیک‌ها به همراه داشته است که می‌توان به کاربرد آن‌ها در فیلترها، سوئچ‌ها، خازن‌های چندلایه، ابزارهای ذخیره‌سازی اطلاعات، سنسورهای میدان مغناطیسی و ... اشاره کرد [۵ و ۶].

یکی از روش‌هایی که برای تهیه اجزای یک کامپوزیت مولتی فروبیک مورد استفاده قرار گرفته، روش سنتز احتراقی میکروویو است. این روش دارای مزیت‌هایی نظیر آسان بودن فرآیند و پیچیده نبودن تجهیزات فرآیند، کوتاه بودن زمان واکنش، ایجاد گرمای یکنواخت مخلوط واکنش و تشکیل ترکیب همگن از لحاظ شیمیایی می‌باشد [۷].

پژوهش‌های گوناگونی به منظور بررسی خواص دی-الکتریکی کامپوزیت‌های مولتی فروبیک انجام گرفته است. در برخی از این پژوهش‌ها از ترکیباتی با ساختار پرواسکایت به عنوان جزء فروالکتریک و از فریت‌های مغناطیسی نرم به عنوان فری مغناطیس استفاده شده است. از این میان می‌توان به کامپوزیت‌های $\text{BaTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ [۱]، $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ [۵]، $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ [۲] اشاره نمود. در برخی پژوهش‌ها، دستیابی به ترکیب بهینه مورد توجه قرار گرفته است، به عنوان نمونه می‌توان به پژوهش تستینو و همکاران [۸] اشاره کرد که ترکیب کامپوزیتی $\text{BaTiO}_3\text{-Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ را مورد بررسی قرار دادند. بر مبنای پژوهش آن‌ها، ترکیب حاوی ۶۰ درصد BaTiO_3 بیش‌ترین ثابت دی الکتریک را تمامی بسامدها نشان داده است. همچنین بر مبنای پژوهش رامانا و همکاران [۹] در بررسی ترکیب فریت مس-کبالت-نیکل با تیتانات زیرکونات-سرب، ترکیب حاوی

۷۰ درصد تیتانات زیرکونات-سرب، بالاترین ثابت دی الکتریک را در بسامدهای بالا به نمایش گذاشته است. یکی از معیارهای اصلی که در انتخاب اجزای کامپوزیت فروالکتریک در پژوهش‌های یاد شده و سایر پژوهش‌های مشابه در نظر گرفته شده، مغناطش (M_s) بالای جزء فری مغناطیس و قطبش بالای (P_s) جزء فروالکتریک است. بر مبنای تحقیقی که توسط پرادهان و همکاران [۱۰] صورت گرفته، ترکیب‌های فروالکتریک با در نظرگیری معیارهای M_s و P_s بالا، رفتار الکترومغناطیس مطلوبی را در اثر جفت شدگی خصلت‌های فروالکتریک و فری مغناطیس به نمایش می‌گذارد که به مراتب نسبت به ساختارهای مولتی فروبیک تک فاز نظیر BiFeO_3 بهتر است. عواملی نظیر دشواری‌های ساخت مولتی فروبیک تک فاز، اعوجاج ساختاری و جفت شدگی ضعیف رفتار الکترومغناطیس محققین را به سمت ساختارهای دو فازی مولتی فروبیک سوق داده است [۱۰].

با توجه به نتایج پژوهش‌های پیشین، در این پژوهش از یک کامپوزیت دو فازی مولتی فروبیک استفاده شده است. در مقایسه با پژوهش‌های گذشته، علاوه بر معیارهای M_s و P_s بالا، دمای کوری بالا نیز در این پژوهش در نظر گرفته شده است. به همین دلیل از فریت لیتیم ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$) با دمای کوری بالا (670°C) [۱۱] و از تیتانات بیسموت ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) با دمای کوری بالای (675°C) [۱۲] استفاده شده است. هر دو ترکیب به روش سنتز احتراقی به کمک حرارت میکروویو تولید گردید و کامپوزیت‌های مختلفی از آن‌ها تهیه شد. خصوصیات ساختاری، ریزساختاری و دی الکتریک به صورت تابعی از ترکیب مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه تیتانات بیسموت از دمای کوری فروالکتریک بالا و فریت لیتیم از دمای کوری فری مغناطیس بالا برخوردار است، در انتخاب این اجزاء، عملکرد آن‌ها در دمای بالا مورد توجه و در عمل مورد ارزیابی قرار گرفت. با نظر به تحقیقات پیشین صورت گرفته، این اولین مرتبه است که کامپوزیت مولتی فروبیک فریت لیتیم - تیتانات بیسموت با یک روش سنتز احتراقی تهیه می‌گردد.

مواد و روش‌ها

به منظور تولید تیتانات بیسموت (BIT)، مقادیری وزنی مناسبی از نیترات بیسموت (bismuth (III) nitrate pentahydrate) با ترکیب $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ و ایزوپروپوکساید تیتانیوم (titanium isopropoxide) با ترکیب $[\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4]$ متناسب با ترکیب شیمیایی $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ تهیه شد. ابتدا نیترات بیسموت در حداقل مقدار متاناکسی اتانول (2-methoxyethanol) $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ (۲۵ ml) حل گردید. سپس مقدار استوکیومتری مورد نیاز از سوخت گلیسین (glycine $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH})$) به محلول اضافه شد. به طرز مشابه ایزوپروپوکساید تیتانیوم در حداقل مقدار متاناکسی اتانول (۲۵ ml) حل گردید. محلول حاوی یون‌های تیتانیوم به محلول حاوی یون‌های بیسموت و سوخت گلیسین اضافه شد. محلول نهایی به خوبی هم زده شد تا همگن شود. پس از قرار دادن محلول نهایی در اجاق میکروویو آشپزخانه، با تبخیر آب اضافی و ایجاد یک ژل، احتراق صورت گرفت که انتظار می‌رود، محصول احتراق ترکیب تیتانات بیسموت باشد.

به منظور تولید فریت لیتیم (LFO) با ترکیب $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ از نیترات آهن $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ و نیترات لیتیم $(\text{Li}(\text{NO}_3))$ استفاده شد. نیترات‌های یاد شده به همراه سوخت گلیسین در مقادیر مولی استوکیومتری در حداقل مقدار آب مقطر اضافه گردید تا محلول اولیه به دست آید. محلول نهایی پس از قرار گرفتن در اجاق میکروویو آشپزخانه با تبخیر آب اضافی و ایجاد یک ژل، محترق شد که انتظار می‌رود پودر حاصل از احتراق فریت لیتیم باشد. به منظور کامپوزیت‌سازی، با استفاده از هاون و مقداری استون و چسب فنولیک رزین پودرها به مدت ۲۵-۲۰ min هم‌زده شد تا مخلوطی همگن تشکیل شود. مخلوط سازی در کسرهای وزنی مختلفی از فریت لیتیم شامل: (۰، ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷، ۰/۹ و ۱) صورت گرفت. کدگذاری نمونه‌ها برهمن اساس و به ترتیب به صورت‌های: $\text{If } 0$ تا $\text{If } 1$ صورت گرفت.

به منظور آنالیز فازی پودرهای تولیدی از روش پراش سنجی پرتو ایکس (XRD, Philips Analytical, $\text{CuK}\alpha_1$) استفاده شد. ریزساختار پودرهای تولیدی به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان

(FESEM, IROST MIRALL TESCAN) مجهز به طیف‌سنج تفکیک انرژی (EDS) مورد بررسی قرار گرفت. خواص دی‌الکتریک با دستگاه القا، ظرفیت و مقاومت‌سنج (LCR meter, GWINSTEC, LCR-8110G) در محدوده بسامد 10^2 - 10^7 Hz و در بازه دمایی 25 - 400°C اندازه‌گیری شد. حداکثر نوسانات داده‌های استخراج شده از آن ۵ درصد مشاهده شد.

جهت بررسی خواص دی‌الکتریک، پودرها با قالبی به شعاع $10/18$ mm تحت فشار 300 MPa، به شکل قرص درآمد و به منظور دست‌رسی به استحکام مناسب، نمونه‌ها به مدت ۲ h در دمای 150°C قرار گرفت تا عمل پخت رزین اضافه شده صورت گیرد و استحکام مناسب به دست آید. جهت تبدیل سطوح قرص به عنوان الکتروود و تبدیل شدن قرص‌ها به خازن، سطوح نمونه‌ها با چسب نقره پوشانیده شد. لازم به ذکر است که به منظور عدم تغییر در ریزساختار و خواص پودرهای تولیدی، از عملیات حرارتی ثانویه یا تف جوشی اجتناب شد.

نتایج و بحث

الف: ساختار

به منظور ارزیابی الگوهای پراش پرتوی ایکس از نرم-افزار X-Pert استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس تیتانات بیسموت و فریت لیتیم تولید شده در شکل ۱ نشان داده شده است. اندیس صفحات (۱۱۷)، (۰۰۱۲)، (۲۰۴)، (۲۱۲)، (۲۰۸)، (۰۰۱۶)، (۲۲۰)، (۲۰۱۴)، (۱۳۷)، (۱۳۹)، (۲۲۱۴)، (۱۱۲۱) خصوصاً بلندترین خط پراش (۱۱۷) تشکیل ساختار پرواسکایت (در اینجا با نام اختصاری B) را تایید می‌کند که مطابق با کار دیگر محققان است [۱۵-۱۲]. علاوه بر تشکیل ساختار پرواسکایت فاز تیتانات بیسموت، ناخالصی دیگری با فاز Bi_2O_3 وجود دارد. این ناخالصی برای سوخت گلیسین متداول است و در پژوهش‌های دیگر نیز تایید شده است [۱۶]. صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) تشکیل ساختار اسپینل را برای فریت لیتیم (در اینجا با نام اختصاری If) نشان می‌دهد و همچنین نشان می‌دهد که هیچ ناخالصی در فریت لیتیم مشاهده نشده است. این صفحات، خصوصاً صفحه (۳۱۱)

منظور اطمینان از ترکیب شیمیایی محصول تولید شده به صورت کیفی، از روش طیف‌سنج تفکیک انرژی نیز استفاده شد که در شکل ۲ آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده، عناصر اصلی تیتانیوم، بیسموت و اکسیژن که تشکیل دهنده ترکیب تیتانات بیسموت است در طیف شناسایی گردید. اندازه ذرات پودر فریت لیتیم، با توجه به پژوهش پیشین محققین حاضر [۱۱]، در محدوده ۲۰-۴۰ nm قرار دارد.

ج: رفتار دی الکتریک در دمای محیط

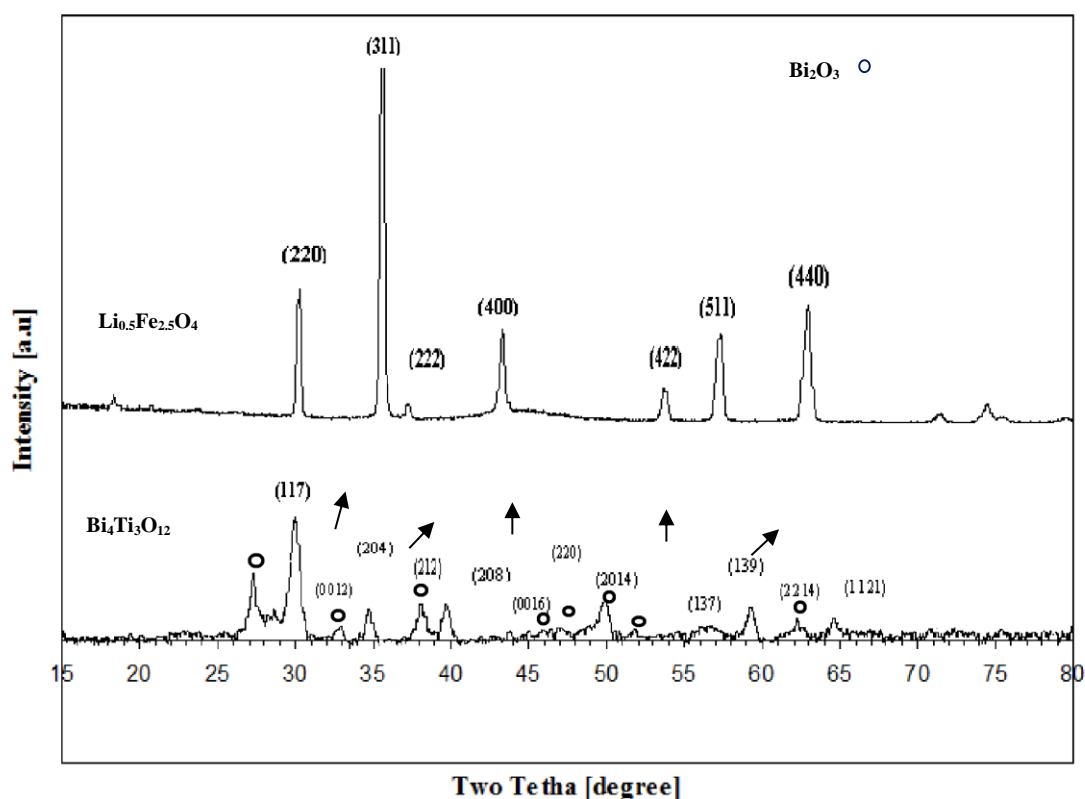
شکل ۳ تغییرات ثابت دی‌الکتریک (نفوذپذیری حقیقی الکتریکی) را بر حسب بسامد برای ترکیبات مختلف در دمای محیط نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، یافته‌ها و نتایج زیر را می‌توان ارائه داد:

که بلندترین قله را به خود اختصاص داده است در پژوهش‌های دیگر نیز تایید شده است [۱۷-۱۹].

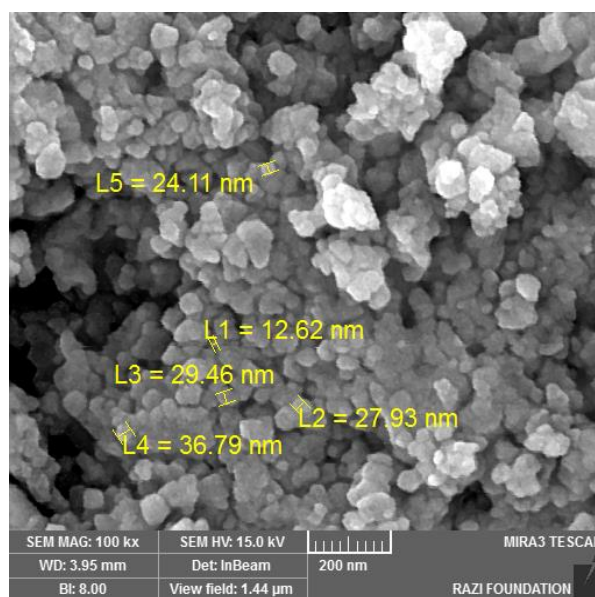
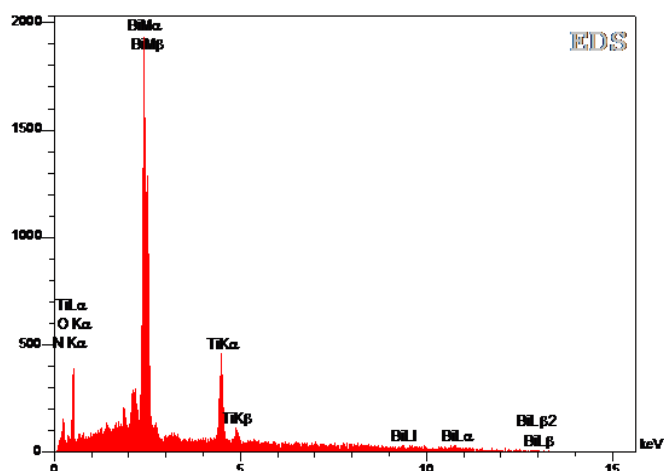
یکی از ویژگی‌های روش سنتز احتراقی، امکان تولید پودرهای نانوساختار است. اندازه بلورک پودرهای تولیدی از روی الگوهای پراش پرتو ایکس به کمک رابطه شرر [۲۰] و با استفاده از نرم‌افزار X-Pert تعیین گردید که به ترتیب برای پودر تیتانات بیسموت و فریت لیتیم برابر با ۱۹ nm و ۳۴ nm به دست آمد.

ب: ریزساختار

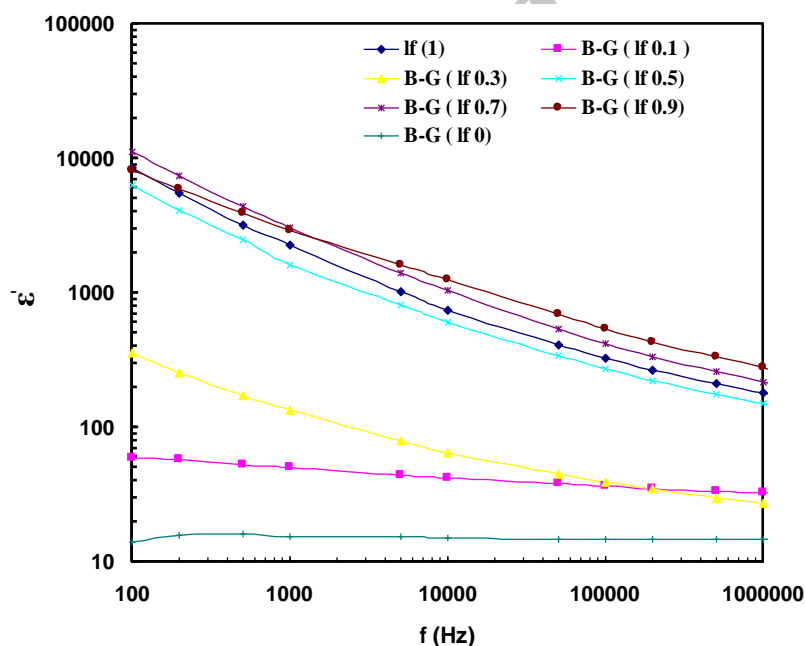
با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان، تصویر ریزساختاری از پودرهای تیتانات بیسموت در بزرگنمایی ۱۰۰ هزار برابر ثبت و در شکل ۲ آمده است. با توجه به شکل، ذراتی در محدوده ۱۰-۱۰۰ nm در تصاویر مشاهده می‌شود که کم و بیش گواهی بر نانوذره بودن، همچنین نانوساختار بودن پودر تولیدی است. به



شکل ۱- الگوی پراش پرتوی ایکس تیتانات بیسموت ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) و فریت لیتیم ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$)



شکل ۲- ریز ساختار نمونه نانوساختار تیتانات بیسموت به همراه طیف ریز آنالیز عنصری آن



شکل ۳- تغییرات جزء حقیقی ثابت دی الکتریک بر حسب بسامد نمونه‌های تولیدی با مقادیر مختلف فریت لیتیم

پیش‌بینی می‌گردد که در بسامدهای بالایی که در طیف اندازه‌گیری نگنجدیده، ثابت دی‌الکتریک فریت لیتیم کم‌تر از تیتانات بیسموت گردد. تابعیت متفاوت این دو با بسامد نشانگر سازوکارهای متفاوت حاکم بر رفتار دی‌الکتریک آن‌ها است. در فریت لیتیم، قطبش ناشی از سازوکار قطبش سطحی است. در بسامدهای کم، الکترون‌ها در اثر

۱- در نمونه فریت لیتیم، ثابت دی‌الکتریک در بسامدهای اندک بالا بوده (۸۵۰۰ در بسامد ۱۰۰ Hz)؛ اما به سرعت با افزایش بسامد کاهش یافته است (۱۸۰ در بسامد MHz). برعکس، در نمونه تیتانات بیسموت، ثابت دی‌الکتریک در ابتدا کم (۱۶) و همین میزان خود را تا بسامدهای بالا حفظ نموده است. با توجه به آهنگ تغییرات این دو،

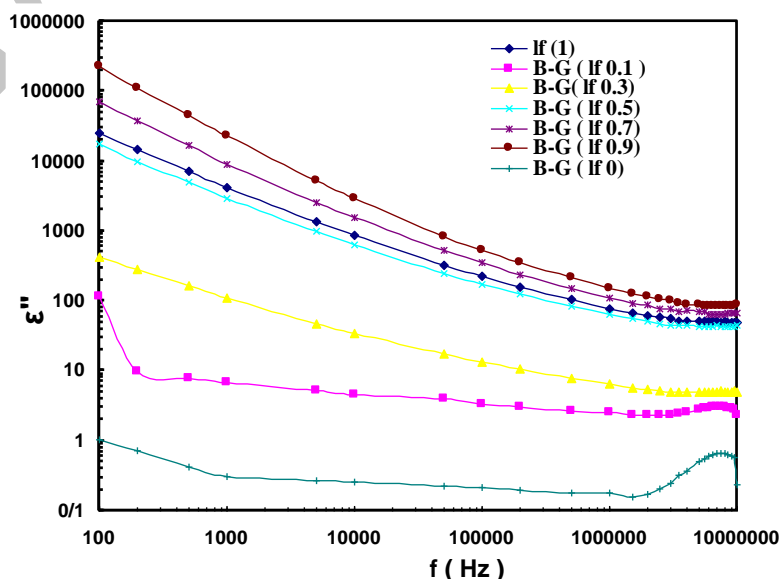
دلیل هدایت الکتریکی و نفوذپذیری الکتریکی متفاوت دو فاز به ایجاد سطوح جدیدی برای تجمع بار می‌انجامد و در نتیجه به افزایش قطبش سطحی و ثابت دی‌الکتریک ناشی از آن منجر می‌شود [۲۳]. برعکس با کاهش میزان فریت لیتیم، قطبش وابستگی کمتری به مکانیزم قطبش سطحی دارد و به دلیل اثر بیشتر قطبش فروالکتریک تیتانات بیسموت، نسبت به بسامد رفتار پاریدارتی را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که در پژوهش‌های پیشین، عکس پژوهش حاضر، یعنی کاهش ثابت دی الکتریک با افزودن جزء فریتی نیز مشاهده شده است [۳]. علاوه بر آن، بهبود رفتار دی الکتریک در ترکیب‌های میانی نیز گزارش شده است. در پژوهش پرادهان و همکاران [۱۰] در بررسی ترکیب $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3\text{-Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، کامپوزیت حاوی ۱۰ درصد فریت، از ثابت دی‌الکتریک بالاتری در تمامی بسامدها در دمای محیط برخوردار بوده است. در پژوهش تستینو و همکاران [۸] و رامانا و همکاران [۹]، بیش‌ترین ثابت دی الکتریک به ترتیب در مقادیر ۴۰ درصد و ۳۰ درصد جزء فریتی مشاهده شده است.

شکل ۴ تغییرات جزء موهومی ثابت دی‌الکتریک (ϵ'') که بیانگر تلفات دی الکتریک است را بر حسب بسامد برای کامپوزیت‌های مختلف در دمای محیط نشان می‌دهد. با توجه به این شکل یافته‌ها و نتایج زیر قابل برداشت است:

جهش و تبادل الکترونی بین یون‌های آهن فریت، فرصت می‌یابد به مرزدانه‌ها برسد و در اثر تجمع در مرز، قطبش سطحی ایجاد می‌گردد؛ اما با افزایش بسامد، به دلیل معکوس شدن جهت میدان قبل از دسترسی کامل حامل‌های بار به سطوح، تمرکز بارهای سطحی کاهش و قطبش کاهش می‌یابد [۲۱ و ۲۲]. در مورد تیتانات بیسموت، سازوکار قطبش این فروالکتریک متأثر از قطبش سطحی نیست و بنابراین نسبت به بسامد وابستگی کمتری نشان داده است.

۲- با توجه به تحلیل ارائه شده در بالا، منطقی است که افزایش فریت لیتیم به تیتانات بیسموت به افزایش اثر وزنی قطبش سطحی در کامپوزیت‌های این دو بینجامد؛ اما در عمل مشاهده شده که ترکیب‌های کامپوزیتی به صورت یکنواخت با افزایش جزء فریتی به رفتار فریت لیتیم نزدیک نشده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ترکیبات کامپوزیتی غنی از فریت لیتیم (نمونه‌های حاوی ۹۰ درصد و ۷۰ درصد وزنی فریت لیتیم) نسبت به فریت لیتیم خالص ثابت دی‌الکتریک بالاتری دارد. به عنوان مثال در بسامد ۱ MHz، ثابت دی الکتریک به ترتیب در ترکیب‌های حاوی ۹۰ درصد، ۷۰ درصد و ۱۰۰ درصد فریت برابر با ۲۷۷، ۲۱۷ و ۱۸۰ است.

این رفتار غیرخطی را می‌توان از منظر سازوکار قطبش سطحی توضیح داد. در کامپوزیت‌های غنی از فریت، در جایی که رفتار دی‌الکتریک همچنان متأثر از قطبش سطحی است، افزودن تیتانات بیسموت به فریت لیتیم به



شکل ۴- تغییرات جزء موهومی ثابت دی الکتریک بر حسب بسامد نمونه‌های تولیدی با مقادیر مختلف فریت لیتیم

می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، به طور کلی افزودن فریت لیتیم، باعث افزایش رسانندگی الکتریکی شده است. بیش‌ترین رسانندگی برای نمونه حاوی ۹۰ درصد فریت لیتیم (۱۰ درصد تیتانات بیسموت) و کم‌ترین مقدار آن برای نمونه تیتانات بیسموت است (در بسامد ۱۰۰ Hz در نمونه حاوی ۹۰ درصد وزنی فریت، مقدار هدایت الکتریکی برابر با $1/236 \times 10^{-3} \Omega.m$ و در نمونه تیتانات بیسموت برابر با $1/78 \times 10^{-9} \Omega.m$ است). تغییرات هدایت الکتریکی نسبت به بسامد، معکوس تغییرات تلفات دی‌الکتریک است. هر چه بسامد بالاتر می‌رود، نقش دانه‌ها با رسانندگی بیش‌تر غالب‌تر شده و در نتیجه هدایت الکتریکی افزایش می‌یابد؛ اما این روند در نمونه تیتانات بیسموت حتی با شیب بیش‌تری رخ داده است. با توجه به آنچه که در قسمت‌های قبل آمد، از آنجا که ثابت دی‌الکتریک تیتانات بیسموت متأثر از قطبش سطحی و نقش مرزدانه‌ها نیست، منطقاً نبایستی هدایت الکتریکی آن با افزایش بسامد تغییری یابد؛ ولی در عمل چنین رخ نداده است. بنابراین، به نظر می‌رسد که در تیتانات بیسموت و کامپوزیت‌های غنی از آن، عامل یا عواملی دیگری نیز در سازوکار رسانایی اثرگذار است. سازوکار دیگری که برای تغییرات رسانایی پیشنهاد شده و به نظر می‌رسد، می‌تواند تغییر رفتار هدایت الکتریکی تیتانات بیسموت را توجیه نماید، بر مبنای انرژی مورد نیاز جهت تبادل الکترونی است [۲۵]. هدایت الکتریکی دی‌الکتریک در اثر جهش و تبادل الکترونی بین یون‌ها می‌تواند تفسیر گردد. این تبادل الکترونی نیاز به صرف انرژی دارد. در بسامدهای اندک، انرژی اندکی توسط میدان متناوب جهت تبادل الکترونی تامین می‌گردد. از این رو به منظور تبادل الکترونی صرف انرژی بالایی مورد نیاز است. به عبارت دیگر، ماده در برابر تبادل الکترونی مقاومت بالایی نشان داده که برای غلبه بر آن، صرف انرژی بیش‌تر نیاز است. واضح است که مقاومت بیش‌تر یعنی رسانندگی کم‌تر؛ اما با افزایش بسامد، به دلیل تامین خود به خودی انرژی لازم برای تبادل الکترونی به کمک میدان متناوب، با صرف انرژی کمتری این تبادل صورت می‌گیرد؛ یعنی دی‌الکتریک در برابر تبادل الکترونی مقاومت کمتری نشان می‌دهد، پس رسانندگی بیش‌تری دارد. ارزیابی میزان تغییر در هدایت الکتریکی با بسامد برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد

۱- مشابه با ثابت دی‌الکتریک، ϵ'' نیز رفتار مشابهی هم با تغییر بسامد و هم با تغییر ترکیب نشان داده است. در نمونه فریت لیتیم و کامپوزیت‌های غنی از فریت لیتیم، سازوکار قطبش سطحی به کاهش ϵ'' با افزایش بسامد انجامیده است. در بسامدهای کم‌تر، احتمال دسترسی حامل‌های بار به مرزدانه‌ها بالا رفته که از طرفی قطبش سطحی بیش‌تری ایجاد می‌نماید؛ اما از منظر دیگر مرزدانه‌ها به دلیل مقاومت الکتریکی بالاتر نسبت به درون دانه‌ها، تلفات بیش‌تری ایجاد می‌کند [۲۱ و ۲۲]. از آنجا که سهم مشارکت مرزها در ویژگی‌های دی‌الکتریک در بسامدهای پایین بیش‌تر است، پس تلفات ناشی از آن در بسامدهای کم‌تر، بیش‌تر است.

۲- با توجه به تحلیل بالا، نقش برجسته مرزدانه‌ها در بسامدهای کم در سازوکار قطبش سطحی منجر به مقادیر بالای ϵ'' برای نمونه فریتی (که کاملاً متأثر این سازوکار قطبش است) شده است. بنابراین انتظار می‌رود که با افزودن جزء تیتانات بیسموت (البته در درصدهایی که همچنان سازوکار قطبش به صورت غالبی متأثر از قطبش سطحی است) سطوح افزایش یافته و نقش مرزدانه‌ها در تلفات نیز تشدید یابد. بیش‌تر بودن ϵ'' در نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی تیتانات بیسموت یا ۹۰ درصد وزنی فریت لیتیم (If 0.9) که هم بیش‌ترین ثابت دی‌الکتریک و هم بیش‌ترین تلفات دی‌الکتریک را داشته، گواهی بر درستی استدلال ارائه شده و سازگاری داده‌ها است. با توجه به شکل ۴، در بسامد ۱۰۰ Hz در نمونه حاوی ۹۰ درصد وزنی فریت، مقدار ϵ'' برابر با ۲۲۲۳۷۸ است در صورتی که در همین بسامد در نمونه فریت لیتیم برابر با ۲۵۲۷۱ است. این استدلال گرچه در بسامدهای کم موضوعیت بیش‌تری می‌یابد؛ اما با توجه به نتایج تا بسامدهای بالای ثبت شده در این پژوهش نیز صادق است.

۳- کامپوزیت‌های حاوی ۱۰ درصد وزنی فریت لیتیم مشابه با تیتانات بیسموت خالص رفتاری مشابه تشدید دی‌الکتریک را به نمایش گذاشته که ممکن است ناشی از تطبیق بین بسامد تحرک حامل‌های بار و میدان الکتریکی اعمال شده (یا همخوانی دوره تناوب میدان متناوب و زمان واهلش [۲۴]) باشد.

شکل ۵ تغییرات رسانندگی الکتریکی را بر حسب بسامد برای ترکیبات مختلف در دمای محیط نشان

امپدانس در بسامدهای کم (در اینجا ۱۰۰ Hz) معرف مقاومت DC است. این مقاومت از $160 \text{ M}\Omega$ در تیتانات بیسموت به $137 \text{ k}\Omega$ در فریت لیتیم کاهش یافته است که مطابق با انتظار، رفتاری معکوس با هدایت الکتریکی نشان داده است. بیش‌ترین هدایت الکتریکی در این بسامد، در ترکیب حاوی ۹۰ درصد وزنی فریت لیتیم مشاهده گردید ($1/236 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$) که معادل با کم‌ترین امپدانس ($17/6 \text{ k}\Omega$) در این بسامد است. این روند کم و بیش در بسامدهای دیگر نیز مشاهده می‌شود.

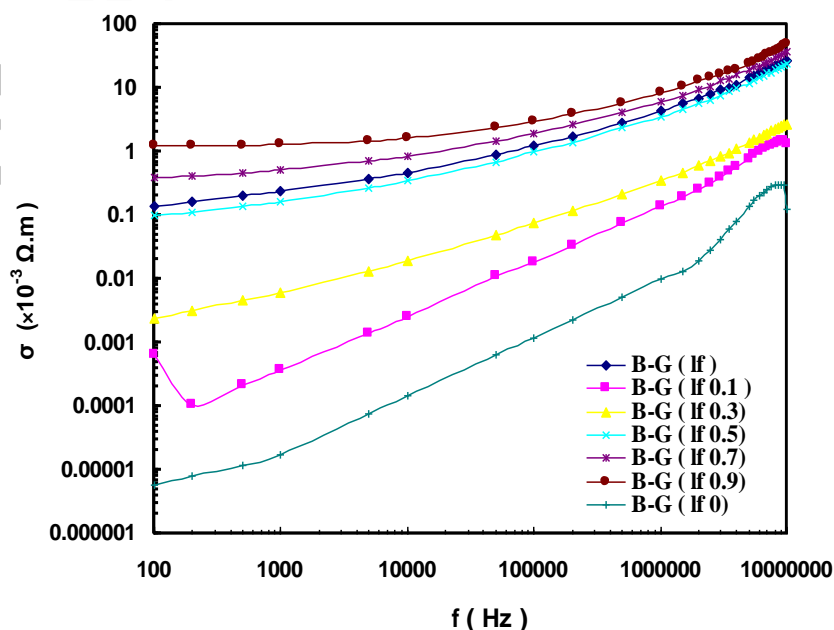
د: رفتار دی الکتریک در دماهای مختلف

به منظور مطالعه رفتار دی الکتریک کامپوزیت‌های تولیدی در دماهای مختلف، شاخصه ثابت دی الکتریک به صورت تابعی از دما مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۷ تغییرات ثابت دی الکتریک با دما را در محدوده 400°C - ۲۵ در بسامدهای الف) 1 kHz ، ب) 10 kHz ، ج) 100 kHz و د) 1 MHz برای ترکیبات مختلف نشان می‌دهد. با توجه به منحنی‌های مختلف این شکل، یافته‌ها و نتایج زیر قابل استنتاج است:

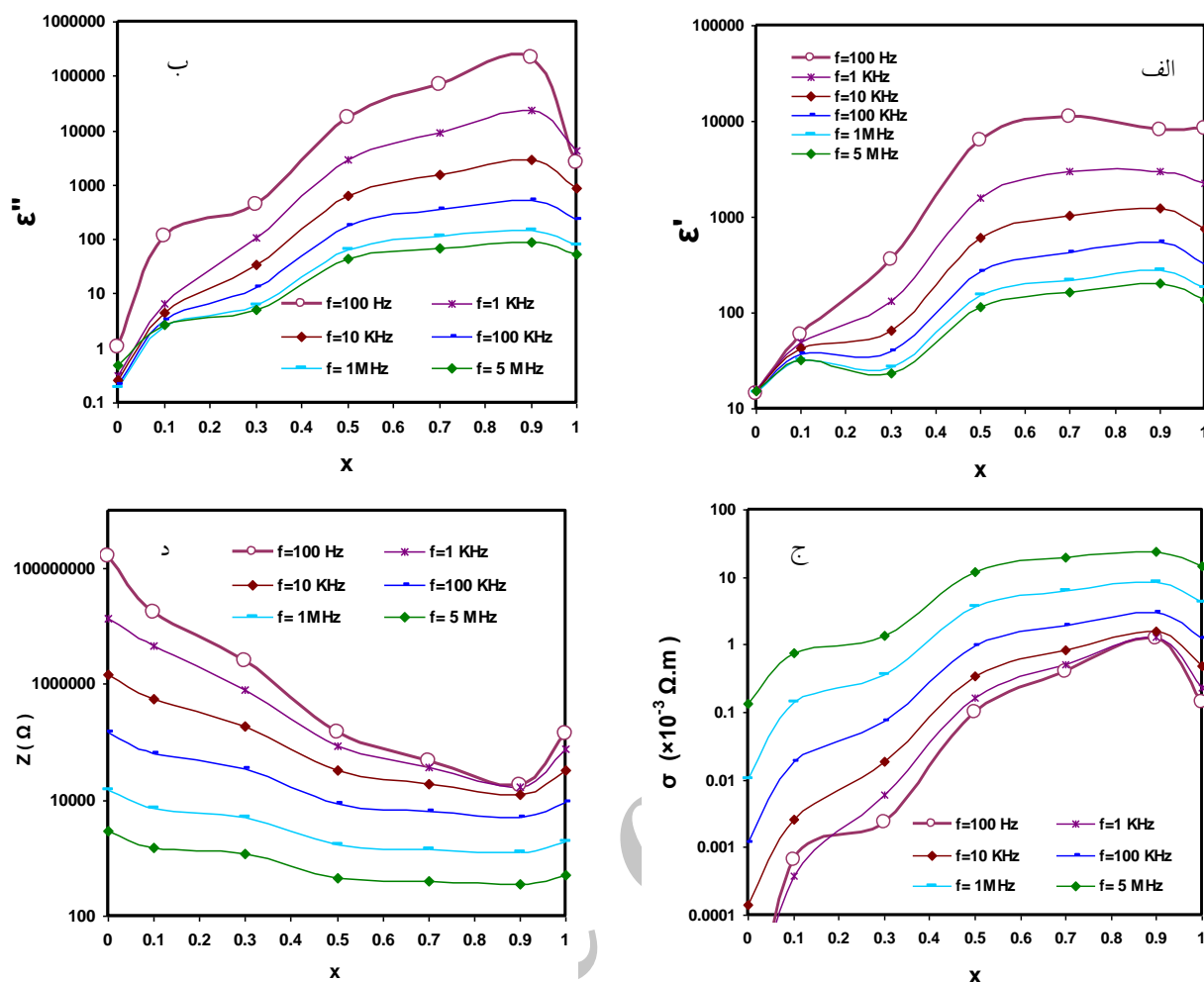
۱- با توجه به شکل، مقدار ثابت دی الکتریک کم و بیش با افزایش دما، افزایش و به بالاترین مقدار (قله) می‌رسد و سپس کاهش می‌یابد که این نوع تغییرات مشخصه این نوع از دی الکتریک‌ها است [۳، ۸، ۹].

که هدایت الکتریکی در بسامدهای بالا بسیار به یکدیگر نزدیک‌تر شده است. این به آن معنا است که هدایت الکتریکی در نمونه‌هایی با هدایت الکتریکی اولیه کم‌تر در بسامدهای پایین، با سرعت بیشتری افزایش یافته است. در نمونه تیتانات بیسموت هدایت الکتریکی در اثر افزایش بسامد از 100 Hz به 10 MHz حدود 55000 برابر افزایش یافته؛ اما در نمونه کامپوزیتی حاوی ۹۰ درصد فریت، هدایت الکتریکی در همین بازه بسامدی حدود ۴۰ برابر ازدیاد یافته است.

به منظور مطالعه همزمان نقش ترکیب و بسامد بر رفتار دی الکتریک یاد شده، منحنی‌های تغییرات الف) ثابت دی الکتریک، ب) اتلاف دی الکتریک، ج) رسانایی الکتریکی و د) امپدانس در کامپوزیت‌های مختلف و در بسامدهای متفاوت در شکل ۶ آمده است. با توجه به نتایج، در تمامی بسامدها روند کم و بیش یکسانی در شاخصه‌های یاد شده نسبت به ترکیب کامپوزیت مشاهده می‌شود. نمونه حاوی ۹۰ درصد فریت لیتیم، علاوه بر ثابت دی الکتریک بالای خود، از بیش‌ترین تلفات دی الکتریک و هدایت الکتریکی و کم‌ترین میزان امپدانس برخوردار است. لازم به ذکر است، شاخصه امپدانس که معرف مقاومت مختلط است، از دو جزء حقیقی و موهومی تشکیل شده است. در بسامدهای نزدیک به صفر همچنین نزدیک به بی‌نهایت، امپدانس تنها حاوی جزء حقیقی است؛ اما در بسامدهای میانی امپدانس هر دو جزء حقیقی و موهومی را دارا است [۲۵]. مقدار



شکل ۵- تغییرات هدایت الکتریکی AC بر حسب بسامد کامپوزیت‌های تولیدی با مقادیر مختلف فریت لیتیم



شکل ۶- تغییرات الف) جزء حقیقی ثابت دی الکتریک، ب) جزء موهومی ثابت دی الکتریک، ج) رسانایی الکتریکی و د)

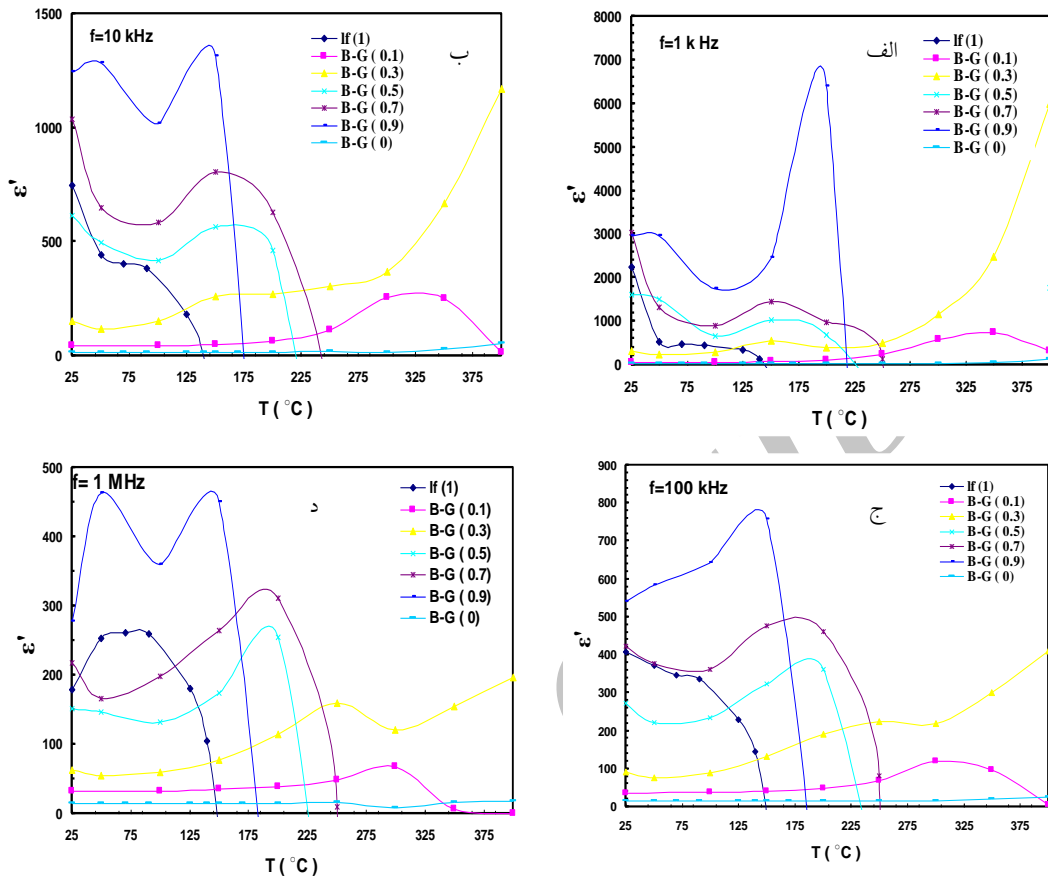
امپدانس کامپوزیت‌های تولیدی در بسامدهای مختلف به صورت تابعی از کسر وزنی فریت لیتیم

به قله، افزایش دما در کنار افزایش تبادل‌های الکترونی که همچنان افزایش هدایت را به دنبال دارد (در شکل ۸ تغییرات دمایی هدایت الکتریکی نمونه‌ها به عنوان نمونه تنها در بسامد ۱ MHz آمده است)، به حرکت ارتعاشی و تصادفی الکترون‌ها منجر می‌گردد [۲۳]. حرکات تصادفی امکان دسترسی حامل‌های بار را به سطوح کاهش داده و کاهش ثابت دی الکتریک را به دنبال دارد.

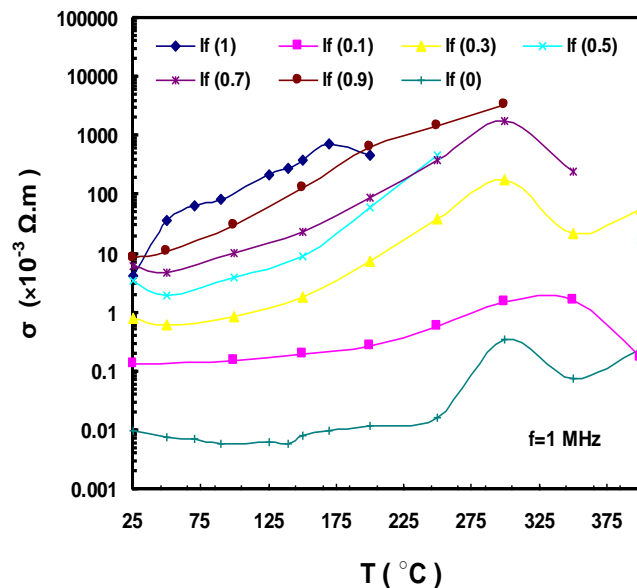
۳- دماهای قله با افزایش درصد تیتانات بیسموت افزایش یافته؛ اما تغییرات آن با افزایش درصد تیتانات بیسموت منظم نیست. بیش‌ترین دمای قله که متجاوز از 400°C است در نمونه حاوی ۷۰ درصد وزنی تیتانات بیسموت مشاهده می‌شود. در پژوهش پرادهان و همکاران [۱۰] نیز رفتار مشابهی مشاهده شده است. بر مبنای یافته‌های

۲- برای فریت لیتیم در بسامدهای ۱ kHz، ۱۰ kHz و 100 kHz ، این قله در کم‌تر از دماهای مورد بررسی قرار گرفته؛ اما با افزایش بسامد تا ۱ MHz قله ثابت دی الکتریک تا دمای 70°C افزایش یافته است. به طور کلی روند افزایشی ثابت دی الکتریک با دما تا قله و کاهش سریع آن بعد از قله، متاثر از سازوکار تبادل الکترونی بین یون‌های آهن است. هرچه این تبادل بیش‌تر باشد، هدایت الکتریکی بیش‌تر و بارهای بیش‌تری فرصت تجمع در سطوح بین فازی و سایر سطوح را می‌یابد و ثابت دی الکتریک بالاتری را نتیجه می‌دهد. افزایش دما به افزایش تبادل و جهش الکترونی منجر شده و بنابراین به افزایش ثابت دی الکتریک منجر می‌گردد [۲۳]. اما پس از رسیدن

آن‌ها، افزایش جزء فرو الکتریک از ۰/۷ به ۰/۹ به افزایش دمای قله از ۲۹۶ °C تا ۴۰۸ °C درجه منجر شده است.



شکل ۷- تغییرات ϵ'' بر حسب دما برای ترکیبات مختلف در فرکانس‌های الف) ۱ kHz (ب) ۱۰ kHz (ج) ۱۰۰ kHz (د) ۱ MHz. نماد داخل پرانتز معرف کسر وزنی فریت لیتیم است



شکل ۸- تغییرات هدایت الکتریکی AC در بسامد ۱ MHz برای کامپوزیت‌های مختلف تیتانات بیسموت- فریت لیتیم

پرواسکایت در تیتانات بیسموت و تشکیل فاز اسپینل در فریت لیتیم است. ارزیابی‌های ریزساختاری نشان داد که پودر تیتانات بیسموت اولیه از نانو ذراتی در محدوده ۱۰۰-۱۰ nm تشکیل شده است. با توجه به نتایج دی-الکترونیک، کامپوزیت دو جزء تیتانات بیسموت و فریت لیتیم، نسبت به هر یک از اجزای اولیه توانسته در ترکیب‌های ۷۰ درصد وزنی و ۹۰ درصد وزنی فریت لیتیم از ثابت دی‌الکترونیک بالاتری برخوردار گردد که نشانه جفت‌شدگی بین رفتار فری‌مغناطیس و فروالکترونیک است. در مجموع، در دمای محیط، کامپوزیت حاوی ۹۰ درصد وزنی فریت لیتیم از ثابت دی‌الکترونیک بالا (در بسامد ۱۰۰ Hz، مقدار ۸۵۰۰) به همراه کمترین میزان امپدانس (در بسامد ۱۰۰ Hz، مقدار ۱/۶ kΩ)، بیش‌ترین مقدار هدایت الکترونیکی جریان متناوب (در بسامد ۱۰۰ Hz، مقدار ۳۰-۱۰×۱۰^{-۳} Ωm) و بیش‌ترین مقدار جزء موهومی ثابت دی‌الکترونیک (در فرکانس ۱۰۰ KHz، مقدار ۲۲۳۷۸) برخوردار است. در طیف دمایی ثابت دی‌الکترونیک قله‌هایی مشاهده شد. قله‌ها در شیب صعودی خود بیانگر تسهیل تبادل و جهش الکترونی به دلیل تامین انرژی آن توسط حرارت اعمالی و در شیب نزولی خود بیانگر حرکت تصادفی الکترونی به دلیل اثرات بی‌نظم‌سازی حرارتی است. تیزترین قله دمایی نیز در نمونه حاوی ۹۰ درصد وزنی فریت لیتیم، در بسامد ۱ kHz در دمای ۲۰۰ °C با میزان ثابت دی‌الکترونیک ۶۳۹۰ مشاهده گردید.

۲- در برخی نمونه‌ها (نظیر کامپوزیت حاوی ۹۰ درصد فریت لیتیم) دو قله مشاهده می‌شود. علاوه بر اثرات بی‌نظم‌سازی حرارتی، ظهور قله‌ها به عوامل دیگری نیز نسبت داده شده است. به عنوان مثال، می‌توان به انتقال فاز از فروالکترونیک به پارالکترونیک که دمای کوری یا دمای انتقال نامیده می‌شود اشاره نمود [۲۳]. این دما در فروالکترونیک‌هایی با ساختار پرواسکایت مشاهده می‌شود. اما در نمونه تیتانات بیسموت در بازه دمایی اندازه‌گیری شده چنین قله‌ای مشاهده نشده است. بنابراین احتمال اینکه در ساختارهای دو قله‌ای بتوان یکی از قله‌ها را به این مکانیزم نسبت داد ضعیف است. علاوه بر موارد مذکور، ظهور قله‌ها به پدیده‌هایی مانند اعوجاج ساختاری، مهاجرت و تجمع تهی‌جای اکسیژن [۱] نیز نسبت داده شده است.

۵- بلندترین قله در نمونه حاوی ۹۰ درصد فریت لیتیم در تمامی بسامدها مشاهده می‌شود. در بسامد ۱ kHz، بلندترین قله این ترکیب در دمای ۲۰۰ °C با مقدار ۶۳۹۰ مشاهده می‌شود. با افزایش بسامد، قله به تدریج به سمت مقادیر کم‌تر و دماهای پایین‌تر سوق می‌یابد. کاهش ثابت دی‌الکترونیک قله با افزایش دما در پژوهش‌های دیگر نیز مشاهده شده است [۲۶].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش کامپوزیت مولتی‌فروویک فریت لیتیم-تیتانات بیسموت در نسبت‌های مختلف تولید شد. به منظور تولید هر یک از اجزای تیتانات بیسموت و فریت لیتیم از روش سنتز احتراقی گلیسین-نیترات استفاده شد. الگوهای پراش پرتوی ایکس نشانگر تشکیل فاز

References:

- 1- R. Grigalaitis, M. V. Petrović, J. D. Bobić, A. Dzunuzovic, R. Sobiestianskas, A. Brilingas, ... & J. Banys, "Dielectric and magnetic properties of BaTiO₃-NiFe₂O₄ multiferroic composites", *Ceramics International*, 40(4), pp. 6165-6170, (2014).
- 2- P. Pahuja, R. Sharma, C. Prakash, & R. P. Tandon, "Synthesis and characterization

of Ni_{0.8}Co_{0.2}Fe₂O₄-Ba_{0.95}Sr_{0.05}TiO₃ multiferroic composites", *Ceramics International*, 39(8), pp. 9435-9445, (2013).

- 3- R. Pandey, B. R. Meena, & A. K. Singh, "Structural and dielectric characterization on multiferroic xNi_{0.9}Zn_{0.1}Fe₂O₄/(1-x) PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ particulate composite", *Journal of Alloys and Compounds*, 593,

- pp. 224-229, (2014).
- 4- M. Fiebig, "Revival of the magnetoelectric effect", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(8), R123, (2005).
 - 5- K. C. Verma, S. Singh, S. K. Tripathi, & R. K. Kotnala, "Multiferroic $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ nanostructures: Magnetoelectric coupling, dielectric, and fluorescence. *Journal of Applied Physics*, 116(12), 124103, (2014).
 - 6- V. R. Palkar, D. C. Kundaliya, S. K. Malik, & S. Bhattacharya, "Magnetoelectricity at room temperature in the $\text{Bi}_{0.9-x}\text{Tb}_x\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ system", *Physical Review B*, 69(21), 212102, (2004).
 - 7- A. Manikandan, J. J. Vijaya, L.J. Kennedy, & M. Bououdina, "Structural, optical and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by microwave combustion method", *Journal of Molecular Structure*, 1035, pp. 332-340, (2013).
 - 8- A. Testino, L. Mitoseriu, V. Buscaglia, M. T. Buscaglia, I. Pallecchi, A. S. Albuquerque, ...& P. Nanni, "Preparation of multiferroic composites of $\text{BaTiO}_3\text{-Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 26(14), pp. 3031-3036, (2006).
 - 9- M. V. Ramanaa, N. Ramamanohar, N. R. Reddy, G. Sreenivasulu, B. S. Murty, & V. R. K. Murthy, "Enhanced magnetoelectric voltage in multiferroic particulate $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Cu}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4\text{-}\delta/\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ composites-dielectric, piezoelectric and magnetic properties", *Current Applied Physics*, 9(5), pp 1134-1139, (2009).
 - 10 D. K. Pradhan, R. N. P. Chowdhury, & T. K. Nath, "Magnetoelectric properties of $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3\text{-Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ multiferroic nanocomposites", *Applied Nanoscience*, 2(3), pp. 261-273, (2012).
 - 11- N. Borhan, & K. Gheisari, "Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Lithium-Zinc Ferrite Synthesized by Microwave-Induced Glycine-Nitrate Process", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 27, pp. 1483-1490, (2014).
 - 12- O. Subohi, G. S. Kumar, M. M. Malik, & R. Kurchania, "Synthesis of bismuth titanate with urea as fuel by solution combustion route and its dielectric and ferroelectric properties", *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 125(2), pp. 820-823, (2014).
 - 13- P. Y. Goh, K. A. Razak, & S. Sreekantan, "Structural and morphology studies of praseodymium-doped bismuth titanate prepared using a wet chemical route", *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1), pp. 758-761, (2009).
 - 14- M. Sedlar, & M. Sayer, "Structural and electrical properties of ferroelectric bismuth titanate thin films prepared by the sol gel method", *Ceramics International*, 22(3), pp. 241-247., (1996).
 - 15- S. H. Hong, S. Trolier-McKinstry, & G. L. Messing, "Dielectric and Electromechanical Properties of Textured Niobium-Doped Bismuth Titanate Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 83(1), pp. 113-118, (2000).
 - 16- P. Thiruramanathan, A. Marikani, D. Madhavan, S. Bharadwaj, & A. M. Awasthi, "Influence of calcination temperature on sol-gel synthesized single-phase bismuth titanate for high dielectric capacitor applications", *International Journal of Materials Research*, 107(5), pp. 484-492, (2016).
 - 17- I. Soibam, S. Phanjobam, H. B. Sharma, H. N. K. Sarma, & C. Prakash, "

Magnetic studies of Li–Zn ferrites prepared by citrate precursor method", *Physica B: Condensed Matter*, 404(21), pp. 3839-3841, (2009).

18- S. Sutradhar, S. Pati, S. Acharya, S. Das, D. Das, & P. K. Chakrabarti, "Sol-gel derived nanoparticles of Zn substituted lithium ferrite ($\text{Li}_{0.32}\text{Zn}_{0.36}\text{Fe}_{2.32}\text{O}_4$): magnetic and Mössbauer effect measurements and their theoretical analysis", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(7), pp. 1317-1325, (2012).

19- Y. P. Fu, " Microwave-induced combustion synthesis of $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ powder and their characterization", *Materials Research Bulletin*, 41(4), pp. 809-816, (2006).

20- S. Hajarpour, Kh. Gheisari, & A.Honarbakhsh Raouf, Characterization of nanocrystalline $\text{Mg}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ soft ferrites synthesized by glycine-nitrate combustion process, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 329, pp 165–169, (2013).

21- N. Singh, A. Agarwal, & S. Sanghi, "Dielectric relaxation, conductivity behavior and magnetic properties of Mg substituted Zn–Li ferrites", *Journal of Alloys and Compounds*, 509, pp 7543–7548, (2011).

22- T. Hussain, S. A. Siddiqi, S. Atiq, & M.S. Awan, " Induced modifications in the properties of Sr doped BiFeO_3 multiferroics", *Materials International*, 23, pp 487-492, (2013).

23- R. Sharma, P. Pahuja, & R.P. Tandon, "Structural, dielectric, ferromagnetic, ferroelectric and ac conductivity studies of the $\text{BaTiO}_3\text{--CoFe}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ multiferroic particulate composites", *Ceramics International*, 40(7-A), pp 9027-9036, (2014).

24- J.D. Livingston, "Electronic properties of engineering materials", Wiley, Inc., New York (1999).

25- Z. Maleknejad, Kh. Gheisari, & A. Honarbakhsh Raouf, Structure, Microstructure, "Magnetic, Electromagnetic, and Dielectric Properties of Nanostructured Mn–Zn Ferrite Synthesized by Microwave-Induced Urea–Nitrate Process", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29, pp 2523-2534, (2016).

26- R. Wongmaneerung, J. Padchasri, R. Tipakontitukul, H. Loan, P. Jantaratana, ... & S. Ananta, Phase formation, "dielectric and magnetic properties of bismuth ferrite–lead magnesium niobate multiferroic composites", *Journal of Alloys and Compounds*, 608, pp 1–7, (2014).