



**دانشکده‌ فیزیک**

**پایان نامه دوره کارشناسی ارشد گرایش فیزیک حالت جامد**

عنوان:

اثر جانشانی سریوم بر خواص چندفروئی و فتوکاتالیستی فریت­بیسموت

توسط:

هاله معدنی

استاد راهنما:

دکتر داود ثانوی خشنود

استاد مشاور:

دکتر راضیه ثانوی خشنود



**تشکر و قدردانی**

از استاد فرزانه و دلسوز؛ جناب آقای دکتر **داود ثانوی خشنود** که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند؛

از استاد عزیزم، سرکار خانم دکتر **راضیه ثانوی خشنود**، که زحمت مشاوره این رساله را در حالی متقبل شدند که بدون مساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نمی رسید؛

و از استادان محترم؛ جناب آقای دکتر احسانی و سرکار خانم دکتر معماریان که زحمت داوری این رساله را متقبل شدند؛ کمال تشکر و قدردانی را دارم.

باشد که اینجانب، بخشی از زحمات آنان را سپاس گفته باشم.

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوری‏های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه/رساله (اعم از چاپ مقاله، کتاب، ارائه به بخش صنعت و ... ) متعلق به دانشگاه سمنان است.

تقدیم

**فهرست مطالب**

**عنوان صفحه**

[فصل اول: مروری برمولتی‌فروئیک‌ها 1](#_Toc506587161)

[1-1 مقدمه‌ای بر مواد چند‌فروئی 1](#_Toc506587162)

[2-1 فروئیک‌ها 2](#_Toc506587163)

[1-2-1 دسته‌بندی فروئیک‌ها 4](#_Toc506587164)

[3-1 مولتی‌فروئیک‌ها 12](#_Toc506587165)

[1-3-1 انواع مولتی‌فروئیک‌ها 14](#_Toc506587166)

[4-1 رفتار مغناطیسی مواد 17](#_Toc506587167)

[1-4-1 دیامغناطیس 17](#_Toc506587168)

[2-4-1 پارامغناطیس 18](#_Toc506587169)

[3-4-1 فری‌مغناطیس 19](#_Toc506587170)

[5-1 خاصیت الکتریکی مواد 20](#_Toc506587171)

[1-5-1 خاصیت دی‌الکتریک 20](#_Toc506587172)

[6-1 خاصیت فتوکاتالیستی 20](#_Toc506587173)

[1-6-1 تعریف فتوکاتالیست 20](#_Toc506587174)

[2-6-1 مکانیزم فتوکاتالیست 21](#_Toc506587175)

[3-6-1 پارامترهای مؤثر در تخریب نوری 22](#_Toc506587176)

[فصل دوم: آشنایی با ترکیب فریت بیسموت 29](#_Toc506587177)

[1-2 مقدمه 29](#_Toc506587178)

[2-2خواص ساختاری 30](#_Toc506587179)

[3-2 خواص مغناطیسی 31](#_Toc506587180)

[4-2 خواص الکتریکی 32](#_Toc506587181)

[5-2 خواص نوری 33](#_Toc506587182)

[6-2 خاصیت فتوکاتالیستی فریت‌‌بیسموت 34](#_Toc506587183)

[1-6-2 تأثیرBFO برروی رنگ‌های آلاینده 35](#_Toc506587184)

[2-6-2 اثر pH بر روی نانوذرات فریت‌بیسموت 36](#_Toc506587185)

[3-6-2 تأثیر مورفولوژی نانوذرات 37](#_Toc506587186)

[4-6-2 افزودن آلاینده 37](#_Toc506587187)

[5-6-2 تأثیر دو کاتالیست مشترک در تخریب فتوکاتالیستی 38](#_Toc506587188)

[6-6-2 تأثیر پیوند ناهمگون 38](#_Toc506587189)

[7-6-2 تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از نانوذراتBFO 40](#_Toc506587190)

[7-2 راه حل رفع نقایص فریت‌بیسموت 40](#_Toc506587191)

[8-2آلایش به‌وسیله عناصر خاکی نادر 41](#_Toc506587192)

[1-8-2 اثر جانشانی سریوم به جای یون بیسموت 41](#_Toc506587193)

[2-8-2 مروری بر نتایج به دست آمده از آلایش سریوم به جای یون بیسموت در روش سل- ژل 42](#_Toc506587194)

[فصل سوم: روش‌های سنتز و مشخصه یابی نانو‌کاتالیست‌های فریت‌بیسموت 29](#_Toc506587195)

[1-3 مقدمه 29](#_Toc506587196)

[2-3 روش‌های سنتز فریت‌بیسموت 47](#_Toc506587197)

[1-2-3 روش هم‌رسوبی 47](#_Toc506587198)

[2-2-3 روش سل- ژل 48](#_Toc506587199)

[3-2-3 روش پخت سریع مایع 49](#_Toc506587200)

[4-2-3 روش فعال سازی مکانیکی 49](#_Toc506587201)

[5-2-3 روش هیدروترمال 49](#_Toc506587202)

[3-3 مشخصه یابی نمونه‌ها 52](#_Toc506587203)

[1-3-3 پراش پرتو ایکس 53](#_Toc506587204)

[2-3-3 میکروسکوپ الکترونی نشر میدان 54](#_Toc506587205)

[3-3-3 مغناطش سنج ارتعاشی 54](#_Toc506587206)

[فصل چهارم: تجزیه و تحلیل داده‌ها و نتایج 56](#_Toc506587207)

[1-4 مقدمه 56](#_Toc506587208)

[2-4 سنتز نانوذرات فریت‎‌بیسموت درشرایط مختلف 57](#_Toc506587209)

[1-2-4 سنتز با حضور پلی‌وینیل‌الکل 57](#_Toc506587210)

[2-2-4 سنتز و بررسی خواص ساختاری نانوذرات در عدم حضور پلیمر 64](#_Toc506587211)

[3-2-4 مقایسه ساختاری فریت‌بیسموت در حضور پلیمرهای مختلف 66](#_Toc506587212)

[3-4 سنتز فریت‌بیسموت خالص و فریت‌بیسموت آلاییده شده با نیترات‌سریوم 69](#_Toc506587213)

[1-3-4 مراحل سنتز فریت‌‌بیسموت آلاییده با یون سریوم 69](#_Toc506587214)

[2-3-4 تحلیل و بررسی نتایج 71](#_Toc506587215)

[3-3-4 تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی 80](#_Toc506587216)

[4-3-4 خواص مغناطیسی ترکیباتBi(1-x)CexFeO3(BCFO) 85](#_Toc506587217)

[5-3-4 خواص دی‌الکتریک 90](#_Toc506587218)

[6-3-4 بررسی نتایج فتوکاتالیست 93](#_Toc506587219)

[7-3-4 بررسی نتایج فتوکاتالیست نانو ذرات Bi(1-x)Ce(x)FeO3 96](#_Toc506587220)

[Reference 101](#_Toc506587221)

**فهرست شکل‌ها**

**عنوان صفحه**

[شکل1-1: حلقه پسماند مواد مولتی‌فروئیک 3](#_Toc518161551)

[شکل1-2: دسته بندی فروئیک‌ها بر اساس تقارن فضا-وارون و بازگشت زمانی 4](#_Toc518161552)

[شکل1-3: نظم فروالکتریک در دومیدان پاد موازی 5](#_Toc518161553)

[شکل1-4: حلقه پسماند مواد فروالکتریک 5](#_Toc518161554)

[شکل1-5: الف: واحد پروسکایت عادی، تغییرات جابجایی در راستای محورهای ب: ]001[، ج: ]110[ و د: ]111[ 6](#_Toc518161555)

[شکل1-6: نظم پاد فروالکتریک در مواد 6](#_Toc518161556)

[شکل1-7: چرخش اسپینی الکترون به دور هسته اتم 7](#_Toc518161557)

[شکل 1-8: حلقه پسماند مواد فرومغناطیس 8](#_Toc518161558)

[شکل1-9: نظم پاد فرومغناطیس در مواد 9](#_Toc518161559)

[شکل1-10: طرح‌واره حالت فشاری حوزه‌ها در مواد فروالاستیک 10](#_Toc518161560)

[شکل1-11: حلقه پسماند مواد فروالاستیک 10](#_Toc518161561)

[شکل1-12: نظم ممان‌های ترویدال در حضور و عدم حضور میدان دایره‌ای 11](#_Toc518161562)

[شکل1-13: طرح‌‌واره‌ی خواص چندفروئی 12](#_Toc518161563)

[شکل1-14: روابط بین مواد چندفروئیک و مغناطوالکتریک 14](#_Toc518161564)

[شکل1-15: مکانیزم جفت‌های تنها 16](#_Toc518161565)

[شکل1-16: مواد دیامغناطیس در حضور و عدم حضور میدان 17](#_Toc518161566)

[شکل1-17: نمودار پذیرفتاری و مغناطش مواد دیامغناطیس 18](#_Toc518161567)

[شکل1-18: مواد پارامغناطیس در حضور و عدم حضور میدان 18](#_Toc518161568)

[شکل 1-19: نمودار پذیرفتاری و مغناطش مواد پارامغناطیس 19](#_Toc518161569)

[شکل1-20: نمایش نظم فری‌مغناطیس در مواد 19](#_Toc518161570)

[شکل1-21: طرح‌واره از فرایند فتوکاتالیست 22](#_Toc518161571)

[شکل2-1:طرح‌واره ساختاری فریت‌بیسموت. یون‌های Bi3+، Fe3+ و O2- به ترتیب با رنگ‌های قرمز، سبز و خاکستری نمایش داده شده‌اند. ب) طول پیوند بلند Bi-Fe و کوتاه Fe-O نیز در تصویر ب مشخص است. 31](#_Toc518161572)

[شکل2-2 : بخشی از ساختار شبکه فریت بیسموت با فاز اسپین چرخان و خطی، که جهت پیکان‌ها نشان دهنده راستای ممان مغناطیسی یون‌های Fe3+ می‌باشند 32](#_Toc518161573)

[شکل2-3: تصویر سازی از قطبش در پروسکایت BiFeO3از تفاوت در جابه جایی S وt 33](#_Toc518161574)

[شکل 2-4 : تفاوت شکاف باند نوری در BiFeO3 و TiO2 33](#_Toc518161575)

[شکل2-5: طرح‌واره روند فرایند تولید هیدروژن با استفاده از نانوکاتالیست‌های نیمه‌رسانا 34](#_Toc518161576)

[شکل2-6: طرح‌واره فتوکاتالیستی فریت‌بیسموت 35](#_Toc518161577)

[شکل2-7: طرح‌و‌ارهای از برآورد سطوح انرژی پیوند ناهمگون BFO-Fe2O3 39](#_Toc518161578)

[شکل2-8: تصویری از دستگاه تولید هیدروژن از طریق فعالیت فتوکاتالیستی 40](#_Toc518161579)

[شکل 2-9: برازش ریتولد نمونه‌های Bi(1-x)Ce(x)FeO3 43](#_Toc518161580)

[شکل2-10: تصاویر TEMمربوط به نمونه‌های(10/0 - 03/0x=) Bi(1-x)CexFeO3 44](#_Toc518161581)

[شکل2-11: منحنی پسماند مغناطیسی برای نمونه‌های(10/0 - 03/0x=) Bi(1-x)CexFeO3 44](#_Toc518161582)

[شکل2-12: پراکندگی فرکانسی ثابت دی‌ا‌‌لکتریک نانوذرات (10/0 و 03/0x=) Bi(1-x)CexFeO3 در دمای اتاق 45](#_Toc518161583)

[تصویر2-13: طیف جذبی نور فرابنفش در حضور کاتالیزور BFO 45](#_Toc518161584)

[شکل 3-1: طرح‌واره ازتهیه نانو کاتالیست‌ها به روش هم‌رسوبی 48](#_Toc518161585)

[شکل 3-2: طرح‌واره از تهیه نانو کاتالیست‌ها به روش سل- ژل 48](#_Toc518161586)

[شکل 3-3: طرح‌واره از تهیه نانو‌کاتالیست‌ها به روش هیدروترمال 50](#_Toc518161587)

[شکل3-4: دیاگرام فازی آب 51](#_Toc518161588)

[شکل3-5: اصول آنالیز پراش پرتو ایکس براگ 53](#_Toc518161589)

[شکل4-1: الگوی پراش نانوذرات فریت‌بیسموت در pHهای مختلف 59](#_Toc518161590)

[شکل4-2: الگوی پراش نانوذرات فریت‌بیسموت در زمان‌های مختلف 60](#_Toc518161591)

[شکل4-3: الگوی پراش نانوذرات فریت‌بیسموت در میزان مولار مختلف ‌هیدروکسید پتاسیم 61](#_Toc518161592)

[شکل4-4: الگوی پراش نانوذرات فریت‌بیسموت با دومقدار متقاوت پلی‌وینیل الکل 62](#_Toc518161593)

[شکل4-5: مورفولوژی سطحی نانوذرات فریت‌بیسموت در حضور پلی‌وینیل‌الکل 63](#_Toc518161594)

[شکل4-6: الگوی پراش نانوذرات فریت‌بیسموت بدون حضور پلیمر 64](#_Toc518161595)

[شکل4-7: الگوی پراش نانوذرات فریت بیسموت بدون حضور پلیمر در مولار مختلف پتاسیم‌هیدروکسید 65](#_Toc518161596)

[شکل4-8: تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی-روبشی نانوذرات فریت بیسموت بدون حضور پلیمر 66](#_Toc518161597)

[شکل4-9: الگوی پراش نانوذرات فریت‌بیسموت درحضور پلیمرهای مختلف 67](#_Toc518161598)

[شکل4-10: تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه فریت‌بیسموت در حضور و عدم حضور پلیمرها 68](#_Toc518161599)

[شکل 4-11: الگوی پراش پرتو x نانوذرات BiFeO3 72](#_Toc518161600)

[شکل 4-12: الگوی پراش پرتو x نانوذرات Bi0.98Ce0.02FeO3 73](#_Toc518161601)

[شکل 4-13: الگوی پراش پرتو x نانوذرات Bi0.96Ce0.04FeO3 73](#_Toc518161602)

[شکل 4-14: الگوی پراش پرتو x نانوذرات Bi0.94Ce0.06FeO3 74](#_Toc518161603)

[شکل 4-15: الگوی پراش پرتو x نانوذرات Bi0.92Ce0.08FeO3 74](#_Toc518161604)

[شکل4-16: اندیس‌های میلر قله‌های اصلی در الگوی XRDنانوذرات 75](#_Toc518161605)

[شکل4-17: بزرگ‌نمایی قله اصلی Bi(1-x)Ce(x)FeO3در محدوده31 ≤ 2 θ ≤ 33 75](#_Toc518161606)

[شکل4-18: برازش الگوهایXRD نانوذرات BFOدر گروه فضاییR3c 76](#_Toc518161607)

[شکل4-19: برازش الگوهای XRDنانوذرات Bi0.98Ce0.02FeO3 در گروه فضاییR3c 77](#_Toc518161608)

[شکل4-20: برازش الگوهای XRDنانوذرات Bi0.96Ce0.04FeO3 در گروه فضاییR3c 77](#_Toc518161609)

[شکل4-21: برازش الگوهای XRDنانوذراتBi0.94Ce0.06FeO3 در گروه فضاییR3c 78](#_Toc518161610)

[تصویر4-22: برازش الگوهای XRDنانوذراتBi0.92Ce0.08FeO3 در گروه فضاییR3c 78](#_Toc518161611)

[شکل4-23: تصاویر مورفولوژی نانوذراتBi(1-x)Ce(x)FeO3 الف:00/0 x =، ب :02/0 x=، ج: 04/0x =، د: x = 06/0، ه:08/0 x = 81](#_Toc518161612)

[شکل4-24: منحنی توزیع ذرات نمونه BFO 82](#_Toc518161613)

[شکل 4-25: منحنی توزیع ذرات نمونه Bi0/98Ce0/02FeO3 83](#_Toc518161614)

[شکل4-26: منحنی توزیع ذرات نمونه Bi0.96Ce0.04FeO3 83](#_Toc518161615)

[شکل 4-27: منحنی توزیع ذرات نمونه Bi0/94Ce0/06FeO3 84](#_Toc518161616)

[شکل 4-28: منحنی توزیع ذرات نمونه Bi0/92Ce0/08FeO3 84](#_Toc518161617)

[شکل4-29: منحنی پسماند نانو ذرات نمونه BFO 87](#_Toc518161618)

[شکل4-30: منحنی پسماند نانو ذرات نمونه Bi0.98Ce0.02FeO 87](#_Toc518161619)

[شکل4-31: منحنی پسماند نانو ذرات نمونه Bi0.96Ce0.04FeO 87](#_Toc518161620)

[شکل4-32: منحنی پسماند نانو ذرات نمونه Bi0.94Ce0.06FeO3 88](#_Toc518161621)

[شکل4-33: منحنی پسماند نانو ذرات نمونه Bi0.92Ce0.08FeO 89](#_Toc518161622)

[شکل4-34: بزرگنمایی منحنی پسماند نانو ذرات فریت‌بیسموت خالص و آلاییده با سریوم 89](#_Toc518161623)

[شکل4-35: پراکندگی ثابت دی‌الکتریک برای نمونه‌هایBi1-xCexFeO3 91](#_Toc518161624)

[شکل4-36: وابستگي ثابت دي‌الكتريك به فركانس در ناحيه فركانس بالا برای نمونه‌های Bi1-xCexFeO3 92](#_Toc518161625)

[شکل4-37: منحنی اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها Bi1-xCexFeO3 در دمای تاق 92](#_Toc518161626)

[شکل 4-38: بررسی اثر طیف UV-Visاثر غلظت اولیه در محدوده ppm2 تا ppm6 متیل‌اورانژ و تعیین 93](#_Toc518161627)

[شکل 4-39: نمودار نتایج حاصل از بررسی غلظت رنگ متیل‌اورانژ 94](#_Toc518161628)

[شکل 4-40: نمودار نتایج حاصل از بررسی مقدار فتوکاتالیست 94](#_Toc518161629)

[شکل 4-41: نمودار نتایج حاصل از بررسی اثرpH 95](#_Toc518161630)

[شکل 4-42: نمودار بررسی سرعت تخریب بر حسب زمان 96](#_Toc518161631)

[شکل4-43: نمودار درصد تخریب فتوکاتالیستی نمونه‌ها 97](#_Toc518161632)

[شکل4-44: نمودار تخریب فتوکاتالیستی متیل‌اورانژ نمونه‌ها 99](#_Toc518161633)

[شکل4-45: نمودار سینتیکی اکسیداسیون فتوکاتالیستی نمونه‌های فریت‌بیسموت خالص و آلاییده 100](#_Toc518161634)

**فهرست جداول**

**عنوان صفحه**

[جدول2-1: نتایج مربوط به فریت‌بیسموت به عنوان فتوکاتالیست در آلاینده‌ی متیل‌اورانژ 36](#_Toc506586974)

[جدول2-2: پارامترهای بدست آمده از برازش ریتولد برای نمونه‌های Bi(1-x)Ce(x)FeO3 43](#_Toc506586975)

[جدول4-1: مقادیر پیش ماده‌های مورد نیاز بر اساس استوکیومتری مناسب 71](#_Toc506586976)

[جدول4-2: نتایج حاصل از برازش ریتولد الگوهای XRDنانوذرات Bi(1-x)Ce(x)FeO3 79](#_Toc506586977)

[جدول4-3: نتایج حاصل از برازش تصاویرFESEM با استفاده از نرم‌افزار Digimizer 85](#_Toc506586978)

[جدول4-4: داده‌های حاصل از مغناظش سنجیVSM نانوذرات 90](#_Toc506586979)

[جدول4-5: مقادیر نرخ تخریب نمونه‌ها 100](#_Toc506586980)

**چکیده:**

در این پژوهش خواص چند فروئی و فتوکاتالیستی نانوذرات فریت بیسموت آلاییده با یون سریوم مورد بررسی قرار گرفته­است. این نانوذرات به روش هیدروترمال تهیه شده­اند و با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس(XRD)، تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی(FESEM)، مغناطش سنجی ارتعاشی (VSM)، ثابت و اتلاف الکتریکی و بررسی خاصیت فتوکاتالیستی با دستگاه UV-vis در دمای اتاق تمامی نمونه­ها مشخصه­یابی شدند. الگوهای پراش پرتو ایکس و برازش ریتولد نشان می­دهد که آلایش سریوم ساختار نانوذرات را تغییر نمی­دهد و در مقادیر ثابت­های شبکه با یک ناهنجاری به صورت افزایش و کاهش پارامتر­ها مواجه هستیم. این آلایش سبب تخلخل و بی­نظمی مورفولوژی سطحی نمونه­ها می­گردد. بررسی­های انجام شده نشان می­دهد که رفتار آنتی­فرو­مغناطیس نمونه­ها تغییری نداشته و هیچ یک از نمونه­ها به حالت اشباع نرسیده­اند اما مغناطش باقی­مانده با بالابردن میزان آلایش، دچار افزایش می­شود. خواص دی­الکتریکی نانوذرات با استفاده از بررسی رفتار فرکانسی ثابت دی­الکتریک و اتلاف دی­الکتریک بررسی شد و نتایج حاکی از افزایش مقدار ثابت دی­الکتریک تا 04/0 x = بدست آمده­است و بعد از آن با کاهش رو­به­رو می­شویم. نتایج فتوکاتالیست نیز نشان ­دهنده نرخ تخریب بالا برای 02/0 x = است و بعد از آن با کاهش همراه است و مجددا برای 08/0 x = افزایش فعالیت فتوکاتالیست دیده می­شود.

**کلمات کلیدی:** فریت­بیسموت،خاصیت فتوکاتالیستی، خاصیت مغناطیسی، خاصیت دی‌الکتریک، هیدروترمال

# 

# فصل اول: مروری برمولتی­فروئیک­ها

## 1-1 مقدمه­ای بر مواد چند فروئی[[1]](#footnote-1)

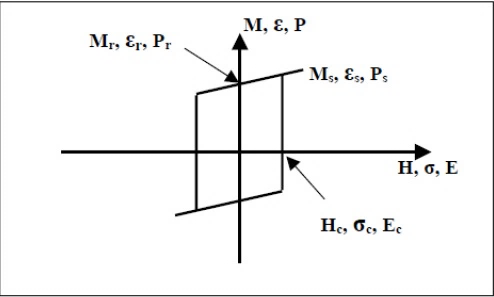
در این بخش خلاصه­ای از چند­فروئی­ها و پیشرفت­های کشف شده­ی آن‌ها بررسی می‌شود.  همچنین به نظم چند فروئی­ها در مواد و مقررات حاکم بر اثرات مغناطوالکتریک[[2]](#footnote-2) تأکید شده است.

پیشرفت در الکترونیک و توسعه دستگاه‌های نسل جدید، استفاده از مواد هوشمند با خواص چند منظوره را ضروری ساخته­است. مولتی­فروئیک­های مغناطو­الکتریک در دسته خاصی از مواد قرار می­گیرند که دارای دو نظم مغناطیسی و فرو­الکتریکی در محدوده خاصی از دما به طور هم‌زمان هستند. بسیاری از مواد اکسیدی رفتارهای گوناگونی از خود نشان می‌دهند که خواص دی‌الکتریک، مغناطیس و چند­فروئی از جمله رفتارهایی هستند که بسیار مورد بررسی قرار گرفته­اند. به تازگی پیشرفت وسیعی در زمینه سیستم­های مولتی­فروئیک ایجاد شده که به دلیل مشاهدات جالب جفت­شدگی مغناطو­الکتریک در لایه‌های نازک برخی از اکسید فلزات واسطه می‌باشد[1-3]. این امرکاربردهای بالقوه سیستم‌های چند فروئی را برای سنسورهای مغناطو­الکتریکی، دستگاه‌های ضبط مغناطیسی و حافظه‌های ضبط داده مغناطیسی ارائه می­دهد[3]. از قطبش الکتریکی و مغناطیسی به ترتیب برای رمز­گذاری چندگانه اطلاعات در حافظه‌های الکتریکی تصادفی در دسترس (FERAMs) و حافظه‌های مغناطیسی تصادفی (MRAMs) استفاده می­شود؛ که وجود همزمان مغناطش و قطبش در مواد مولتی­­فروئیک حضور چهار مدار منطقی در یک دستگاه را فراهم می‌سازد[4]. خاصیت مغناطو‌الکتریک از جفت­شدگی بار و همچنین طبیعت چرخشی الکترون­ها که منجر ­به پیوند خواص الکتریکی و مغناطیسی در مواد یکسان می‌شود، سرچشمه می‌گیرد. پیشرفت‌های اخیر در تکنیک­های مشخصه­یابی و پردازش، قلمرو کارکرد مواد را گسترش داده­است. یکی از موادی که برای کاربردهای چند منظوره استفاده می‌شود، مواد مولتی­فروئیک هستند که دارای اتصالات میان بار و درجات آزادی می­باشد و مولتی‌فروئیک­های طبیعی که دارای جفت­شدگی­های مغناطوالکتریکی ضعیف هستند. توسعه کامپوزیت­های مولتی­فروئیکی با جفت­شدگی مغناطو­الکتریکی قوی در دمای نزدیک به دمای اتاق کاربردهای تکنولوژیکی وسیع‌تری را فراهم می­سازند[1-3].

## 2-1 فروئیک­ها

کریستال­های فروئیک دارای دو یا چند حوزه پایدار و یکسان هستند که در جهت­های فضایی مختلف و حجم کریستالیت­های مشابه، یکسان می‌باشند. این نظم حوزه­ها را هم می‌توان در یک کریستال و هم در اجزای آن با خواص فیزیکی، کششی و میکروسکوپی خاص مشاهده‌‌کرد. چنین کریستال­هایی که با مغناطش، قطبش و کشش خود‌بخودی‌ در حوزه‌ها متمایز می­شوند به کریستال­های فروئیک معروف هستند[5, 6]. به‌طورکلی، مواد فروئیک نشان‌دهنده یکی از نظم‌های فرو‌مغناطیس، فرو‌الکتریک، فروالاستیک و فرو‌ترویدیک می­باشند[6] و به ترتیب بلورهای فرومغناطیسی[[3]](#footnote-3)، فروالکتریکی[[4]](#footnote-4)، فروالاستیکی[[5]](#footnote-5) نامیده می­شوند. همانگونه که بیان شد، یکی دیگر از مکانیزم‌های موجود در این مواد فروترویدیسیته است، که نظم مغناطیس گردابی در آن مشاهده می­شود که به آن نظم مدور[[6]](#footnote-6) می­گویند[7]. و به این ترتیب بلورهایی که از این نظم تبعیت می­کنند با نام بلورهای فروترویدیک[[7]](#footnote-7) شناخته می­شوند[5-7].

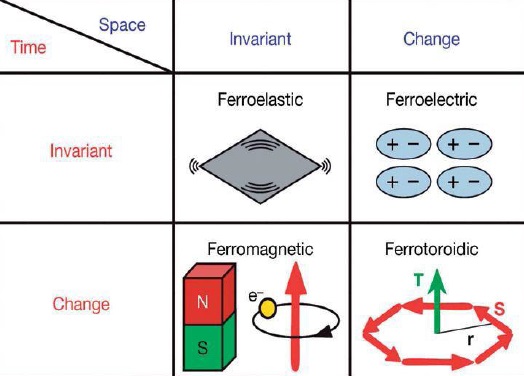
فروئیک­ها مواد کاربردی هستند که خواص فیزیکی آن‌ها که به نوعی وابسته به حوزه­ها می‌باشد و به تغییر شرایط بیرونی مانند دما، فشار مکانیکی، میدان الکتریکی و میدان مغناطیسی یا مجموعه­ای از این عوامل حساس هستند[6]. شکل(1-1) نمایشی از حلقه پسماند[[8]](#footnote-8) می­باشد که به خوبی تغییرات الکتریکی، مغناطیسی و مکانیکی را نشان می­دهد. خواص مواد فروئیک اغلب از مواد معمولی به دلیل پارامترهای خود‌‌بخودی‌ و ضرایب غیرخطی بزرگ بیشتر است؛ این امر سبب شده تا کریستال­های فروئیک از اهمیت تکنولوژیکی بالایی برخوردار باشند به عنوان مثال حافظه­های ذخیره‌سازی داده­ها از جمله کاربردهای آن‌ها می‌باشد. مواد فلزی معمولاً تحت انتقال فاز از حالت غیرفروئی به حالت فروئی می­روند[5, 6].



شکل1-1: حلقه پسماند مواد مولتی­فروئیک[8]

### 1-2-1 دسته بندی فروئیک­ها

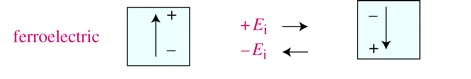
دسته‌بندی فروئیک­ها بر اساس تقارن فضا-وارون و بازگشت زمانی صورت می­­گیرد( شکل1-2). بر این اساس فروئیک­ها را می­توان به چهاردسته تقسیم کرد[9]:



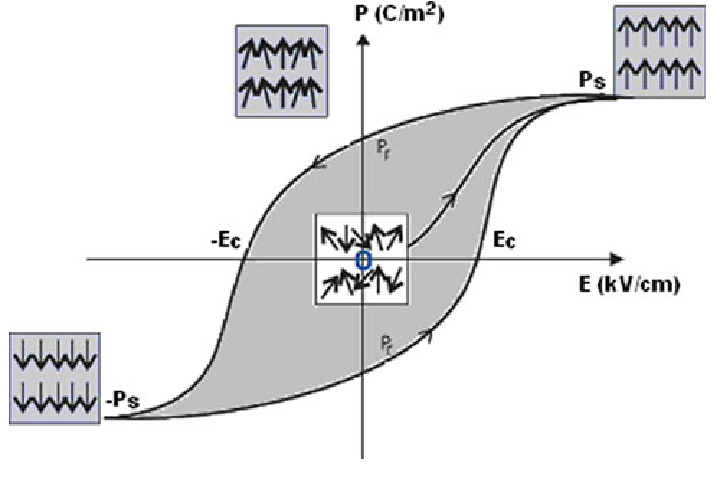
شکل1-2: دسته بندی فروئیک ها بر اساس تقارن فضا-وارون و بازگشت زمانی[7]

الف: مواد فرو الکتریک:

مواد قطبی در نبود میدان الکتریکی دارای ممان دوقطبی الکتریکی خالص هستند. این خاصیت منحصر­به­­فرد در تک‌کریستال­ها[[9]](#footnote-9)، لایه‌نازک یا پلی­کریستال­ها[[10]](#footnote-10) دیده‌می­شود، که دارای یک قطبش خود به‌خودی قابل تغییر درحضور میدان الکتریکی القا شده می‌باشند. این خاصیت در زیر محدوده دمای خاصی رخ می‌دهد. این دما که به آن دمای بحرانی اطلاق می‌گردد، معمولاً به عنوان دمای کوری یا دمای انتقال فازی از آن یاد می­شود[10]. در بالای این دما مواد یک رفتار الکتریکی معمولی را از خود نشان می­دهند[6]. این قطبش با اعمال یک میدان پادموازی معکوس می­شود (شکل1-3). مواد فروالکتریسیته تحت انتقال فاز ساختاری دچار ناهنجاری­های شدید در خواص دی‌الکتریک، حرارتی، کششی و سایر خواص می­گردند. این مواد از لحاظ تکنولوژیکی بسیار مهم هستند و اثرات فراوانی دارند. از اینرو کاربرد گسترده­ای از جمله حافظه­های تصادفی در­دسترس، سنسور­ها و... دارند[11-9]. برای این دسته از مواد یک منحنی پسماند تعریف می‌شود که در شکل (4-1) نمایش داده‌شده‌است.

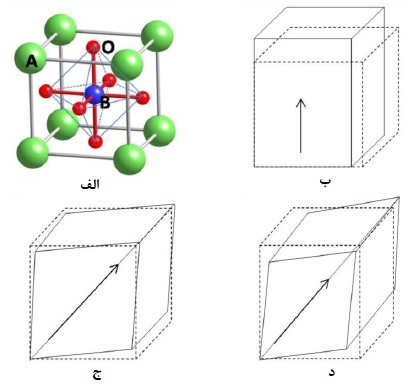


شکل1-3: نظم فروالکتریک در دومیدان پاد موازی[12]

****

شکل1-4: حلقه پسماند مواد فروالکتریک[13]

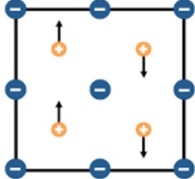
ساختار بررسی شده در این پایان‌نامه، ساختار پروسکایت می‌باشد، که با فرمول عمومی ABO3 شناخته‌می‌شوند. چنین ساختاری طیف وسیعی از خواص از جمله فروالکتریسیته، مغناطیس، هدایت یونی و .... را شامل می‌شود. در پروسکایت‌های فروالکتریک معمول، جابجایی در زیر‌شبکه مربوط به کاتیون‌های B، نسبت به زیر‌شبکه آنیونی، باعث قطبش خالص می‌گردد. جابجایی در راستای محورهای ]001[، ]110[ و ]111[ که بترتیب منجر به شکل‌‌گیری سلول‌های واحد چهارگوشی، راست‌گوشی و لوزی‌رخ می‌گردد در شکل 1-5 نمایش داده‌شده‌است.



شکل1-5: الف: واحد پروسکایت عادی، تغییرات جابجایی در راستای محورهای ب: ]001[، ج: ]110[ و د: ]111[

* **پاد فروالکتریک[[11]](#footnote-11):**

پادفروالکتریک­ها دارای دوقطبی­های الکتریکی جایگزیده‌‌[[12]](#footnote-12) هستند که بطور پادموازی نسبت به یکدیگر مرتب شده­اند. این ممان­های منظم شده در یک سلول یکدیگر را خنثی می­کنند[14](شکل 1-6).

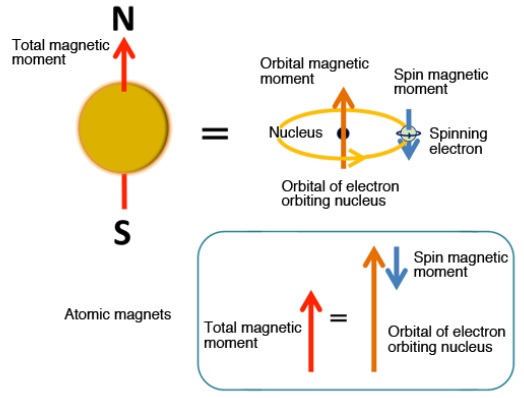


شکل1-6: نظم پاد فروالکتریک در مواد[15]

**ب: فرو‌مغناطیس:**

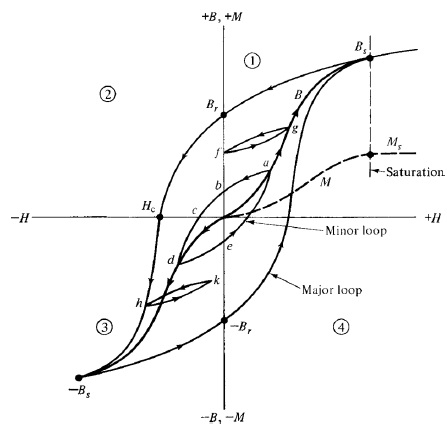
میدان ایجاد شده توسط یک آهنربا به واسطه حرکت و تعاملات الکترون‌ها می‌باشد. الکتریسیته از حرکت الکترون‌ها ناشی می‌شود، بنابراین هر اتم یک آهنربای دائمی کوچک را به خود اختصاص می‌دهد. الکترون‌های چرخشی یک ممان مغناطیسی مداری و یک ممان مغناطیسی اسپینی تولید می‌کنند؛ زیرا الکترون دارای چرخش به دور خود است. در اکثر مواد، این ممان‌های مغناطیسی یکدیگر را حذف می‌کنند.

در شکل 1-7، ممان مغناطیسی کل بوجود‌آمده به سبب ممان مغناطیسی اسپینی و ممان مغناطیسی مداری به تصویر کشیده‌شده‌است.



شکل1-7: چرخش اسپینی الکترون به دور هسته اتم [12]

همانند فروالکتریک‌ها، فرومغناطیس‌ها نشان‌دهنده یک حلقه پسماند در نمودار مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی اعمالی می‌باشند. همانطور که در شکل1-8 نمایش داده‌شده‌است، تحت یک میدان اعمالی(Hc) ، مغناطش اشباع[[13]](#footnote-13)(Ms) و مغناطش باقی‌مانده[[14]](#footnote-14)(Mr) خواهیم داشت.



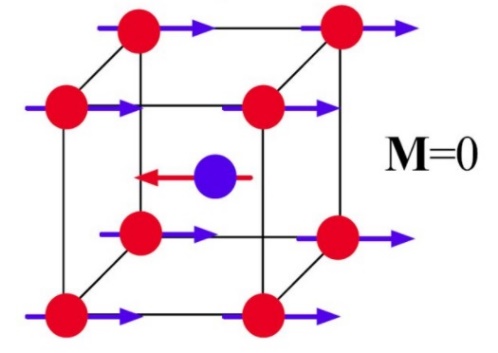
شکل 1-8: حلقه پسماند مواد فرومغناطیس

استفاده از مواد فرومغناطیس درکاربردهاي ویژه از روي تفسیر منحنی پسماند آن‌ها تعیین می­شوند. براي مثال منحنی پسماند مستطیلی براي ذخیره­ي مغناطیسی اطلاعات مناسب است، درحالیکه منحنی پسماند کوچک مناسب هسته­ي ترانسفورماتورها است [16].

بر اساس تغییرات در واکنش‌های بین ممان‌های چرخشی و هر یون مغناطیسی، چندین نوع از نظم مغناطیسی قابل مشاهده‌است. اساساً در ساختار پروسکایت چرخش کاتیون‌های B حول آنیون‌های اکسیژن، ممکن است سبب جفت شدن آن‌ها گردد؛ که توسط مکانیزم انتقال الکترون (واکنش ابرتبادلی) شناخته‌می‌شود و منجر به نظم پادفرومغناطیس می‌گردد؛ درحالیکه تبادل بین کاتیون‌های B، نظم فرومغناطیس را به دنبال دارد.

* **پاد فرومغناطیس**

در پاد فرومغناطیس‌ها، ممان­های منظم شده، در دو زیر شبکه یکسان و نزدیک بهم قرار دارند، به طوری که گشتاورها در هر یک از آن‌ها، با هم موازیند، اما ممان­های یک زیرشبکه با زیرشبکه دیگر خلاف جهت یکدیگر هستند که در این حالت ممان خالص مواد صفر خواهد بود. این نوع از نظم مغناطیس، پاد فرومغناطیس(AFM) نامیده می‌شود که در شکل(1-9) نمایش داده‌شده‌است. در برخی از مواد ممان ‌مغناطیسی اتمی اندرکنش­های بسیار قوی دارد که توسط نیروهای تبادل الکترونیک تولید می‌شود که منشأ آن‌ها کوانتومی است[16, 17].

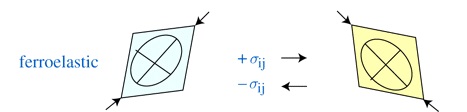


شکل1-9: نظم پاد فرومغناطیس در مواد[18]

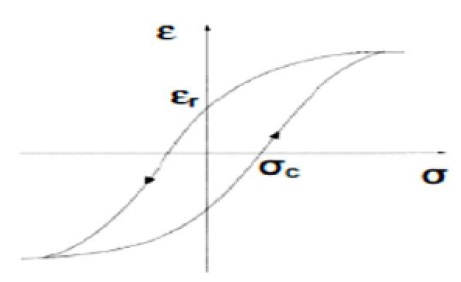
دمای نیل که در نظم پادفرومغناطیس تعریف می‌شود، با زاویهB-O-B مرتبط است، به این ترتیب که با کاهش این زاویه دمای نیل افزایش می‌یابد.

**ج: فروالاستیک**

کلمه فروالاستیک در متالورژی فیزیکی در اوایل دهه ۱۹۵۰ توسط اف. سی. فرانک برای توصیف رفتار لاستیک مانند و آلیاژهایTi استفاده شد[19]. در فیزیک در دوره­ی قبل از سال ۱۹۶۹ فروالاستیک کششی تحت عنوان الکترو‌تنگش[[15]](#footnote-15) به فروالکتریک مرتبط می­شد. مغناطوتنگش نیز منجر ­به کشش در ساختار مواد مغناطیسی می­شود؛ اما اثرات آن بسیار کوچکتر از الکترو‌تنگش می‌باشد. مواد فروالاستیکی دارای یک ساختار پایدار خود‌به‌خودی هستند که می‌توانند یک تغییر پسماند در اثر فشار اعمالی پیدا کنند. فروالاستیک از لحاظ مکانیکی و الکتریکی رفتاری مشابه فرومغناطیس و فروالکتریک دارد، بنابراین قبل از اینکه یک تعریف رسمی و مستقل برای فروالاستیک ارائه گردد، فیزیکدانان ادعا کردند که این امر عمدتاً به عنوان یک زمینه­ی فرعی از فروالکتریسیته و فرومغناطیس می­باشد[20, 21]. همانطور که بیان شد، فروالاستیسیته مشابه فرومغناطیس و فروالکتریک، حالت مکانیکی و الاستیکی دارد زمانی که به مواد فروالاستیک فشار اعمال می­شود تغییر فاز می‌دهند؛ در واقع مکانیزم گذار فاز سبب یک کشش خودبخودی می­گردد و از حالت تک فاز به فاز پایدار متعادل یا یک ساختار کریستالی متفاوت (مثلاً از مکعبی[[16]](#footnote-16) به چهارگوشی[[17]](#footnote-17)) یا جهت‌گیری متفاوت (فاز دو تایی) انتقال می­یابد(شکل1-10). این تغییر فاز ناشی از اعوجاج خود‌بخودی در ساختار مواد می‌باشد. همانند مواد فرومغناطیس و فروالکتریک، فروالاستیسیته هم یک حلقه پسماند دارد(شکل1-11). نیتینول(نیکل-تیتانیوم) یک آلیاژ فروالاستیسیته است که می­تواند اثر فروالاستیک را در دمای اتاق نشان دهد[9, 19].



شکل1-10: طرح‌واره حالت فشاری حوزه‌ها در مواد فروالاستیک[12]

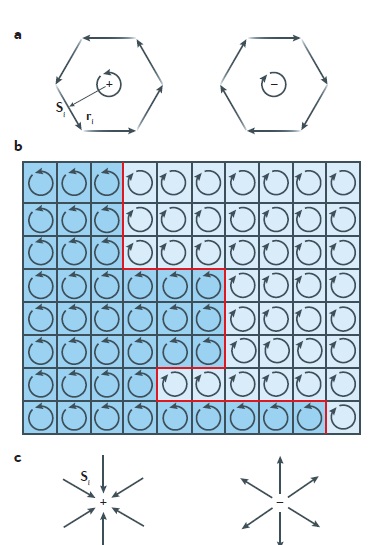
****

شکل1-11: حلقه پسماند مواد فروالاستیک

**د: فروترویدیک**

مدت زمان طولانی، این نظریه که جفت­شدگی مغناطو­الکتریک در مولتی­فروئیک­ها به واسطه نظم مغناطیسی دارای ارتباط بسیار قوی با تقارن برگشت زمانی[[18]](#footnote-18) و توسط نظم الکتریکی در رابطه با تقارن وارونی فضا می­باشد، مورد بحث بود. این دیدگاه با کشف فروالکتریسیته­های اسپین واداشته تغییر کرد؛ به این صورت که نظم مغناطیسی سبب از بین رفتن تقارن وارونی می‌شود. این موضوع، درک این مطلب که نظم فروئیک اولیه، شدیداً به هر دو تقارن فضا و برگشت زمان وابسته­ است را تشدید می‌کند. کشف چنین حالتی سبب کامل شدن و متقارن سازی نظم فروئیکی نمونه‌های اولیه شد. درحال حاضر این متقارن‌سازی شامل مواردی است که در آن‌ها تقارن وارونی فضا (فروالکتریسیته) و برگشت زمانی (فرومغناطیس) موجود باشد یا هیچ­یک از آن‌ها وجود نداشته باشند. بسط چندقطبی پتانسیل الکترودینامیکی(A(r)) شامل به اصطلاح یک پاد تقارنی فضا-زمان می­باشد که به آن ممان الکترو­مغناطیسیAnapole110 یا ممان ترویدال111 می‌گویند. نظم در متحدالشکل بودن ممان‌های ترویدال[[19]](#footnote-19)(حلقوی) خود‌بخودی حالت فروترویدیک را ایجاد می‌کند[21, 22]. در اغلب تحقیقات نظم اسپین دایره­ای را در یک سلول واحد که ممان دایره­ای در آن است.

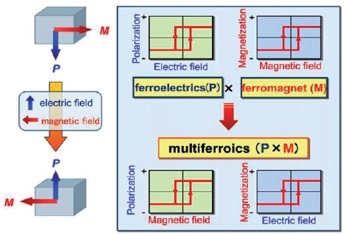
در رابطه فوق نشان‌دهنده چرخش مغناطیسی و موقعیت چرخش اسپینی است این است. در شکل 12-1مشخص شده است.



شکل1-12: نظم ممان­های ترویدال در حضور و عدم حضور میدان دایره‌ای[23]

در مقابل وجود ممان­های دایره­ای اتمی همچنان مورد بحث قرار دارد. ترکیباتی که ساختار مغناطیسی دایره‌ای در آن‌ها دیده شده‌است، شناسایی شده­اند؛ با این حال این بدان معنی نیست که این ترکیبات فروترویدیک هستند. در واقع فروترویدیسیته نیاز به حضور حوزه­ها و قطبی شدن آن‌ها در یک میدان مدور دارد که هر دو شرط در دیده شده‌اند که در آن میدان دایره­ای با جفت­شدگی میدان مغناطیسی و الکتریکی عمودی ایجاد شد؛ اما تولید یک میدان ترویدی به طور مستقیم همچنان مورد بررسی قرار دارد. در نهایت مفهوم فروترویدیسیته یک مفهوم قابل درک است، تنها در حالتی که ممان دایره­ای یا قطبی شدن یک پارامتر منظم باشد؛ ممکن است این نظم قابل تغییر باشد که این معیار در مورد صدق می­کند[23].

## 3-1 مولتی‌فروئیک‌ها



شکل1-13: طرح‌‌واره­ی خواص چندفروئی[24]

مواد مولتی­فروئیک دارای حداقل دو نظم فروئیک (فروالکتریک، فرومغناطیس، فروالاستیک و فروترویدیک) به طور همزمان می­باشند که پتانسیل زیادی برای استفاده در بسیاری از دستگاه‌ها دارند. در میان این خواص حضور همزمان فروالکتریک و فرومغناطیس بسیار مورد توجه است. علاوه بر حضور همزمان این دو خاصیت، ایجاد یک جفت­شدگی قوی بین این دو نظم فروئی بسیار پر­اهمیت است. در مواد مولتی­ فروئیک، اثرات متقابل جفت‌شدگی و نظم مختلف پارامترها می­توانند سبب ایجاد ویژگی­هایی نظیر اثر مغناطو­الکتریک شود، هرچند که در سال‌های اخیر اصطلاح مغناطو­الکتریک از مولتی­فروئیک بسیار پرکاربردتر است زیرا این اصطلاح نه تنها شامل مولتی‌فروئیک است بلکه تمام موادی که در آن‌ها دو یا چند نظم فروئی به طور همزمان وجود دارد را در بر می­‌گیرد[24, 9].

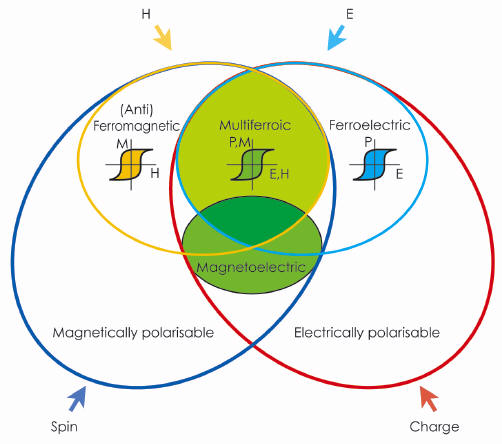
رفتار مولتی فروئیک­ها از تنوع نظم جفت شدگی، بین نظم‌های فروئیک مختلف نشأت می‌گیرد، که به ترتیب زیر می­باشند:

* **جفت شدگی مغناطوالکتریک[[20]](#footnote-20):** تأثیر میدان مغناطیسی(یا الکتریکی) بر روی قطبش (یا مغناطش) را به ترتیب توصیف می­کند .
* **پیزوالکتریک[[21]](#footnote-21):** این نوع از جفت شدگی تغییر درفشار را به عنوان یک تابع خطی از میدان الکتریکی یا تغییر در قطبش به صورت تابع خطی از فشار (کشش) اعمالی بیان می­کند.
* **پیزومغناطیس[[22]](#footnote-22):** تغییر در کشش به عنوان تابعی از میدان مغناطیسی اعمالی یا تغییر در مغناطش به عنوان تابعی از کشش(فشار)اعمالی توصیف می­شود.
* **الکتروتنگش[[23]](#footnote-23):** توصیف کننده تغییر در میزان کشش به عنوان تابع درجه دوم از میدان الکتریکی اعمالی است.
* **مغناطوتنگش[[24]](#footnote-24):** تغییر در میزان فشار را به عنوان تابع درجه دوم از میدان مغناطیسی اعمالی شرح می­دهد[9].

تأثیر مغناطوالکتریک و مغناطو الکتریک­های مولتی­فروئیک  بیش از4 دهه است که مورد بررسی قرار

گرفته‌است؛ منشأ این نظم‌ها کمی متفاوت است و در بسیاری از مولتی فروئیک‌ها با یکدیگر چندان تداخل ندارند. این امر موجب جفت­شدگی ضعیف بین مغناطیس و فرو­الکتریسیته می‌شود.

شکل(1-14) رابطه بین مولتی‌فروئیک و مغناطو­الکتریک را به طور طرح‌واره نشان می­دهد[24].



شکل1-14: روابط بین مواد چندفروئیک و مغناطو­الکتریک

### 1-3-1 انواع مولتی‌فروئیک­ها

منشأ میکروسکوپی مغناطیس اساساً مشابه با آهنربا­ها می­باشد. حضور الکترون­های جایگزیده[[25]](#footnote-25) در اوربیتال d یا f نیمه پر فلزهای واسطه یا یون­های خاکی نادر که به طور متناظر دارای اسپین جایگزیده یا ممان مغناطیسی می­باشند، دلیلی بر ایجاد مولتی‌فروئیک می­باشد.

برهم‌کنش­های تبادلی[[26]](#footnote-26) بین ممان­های جایگزیده منجر به نظم مغناطیسی می­گردد. این وضعیت در انواع مختلف از خاصیت چند­فروئی به وجود می­آید. مولتی­فروئیک­ها بر اساس ویژگی­های مختلف دسته‌بندی

می‌شوند]25[.

**الف: مولتی فروئیک های نوع Ⅰ**

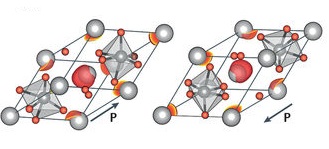
گروه اول که چند فروئی­های نوع نامیده می‌شوند شامل آن دسته از مواد است که فروالکتریسیته و مغناطیس آن‌ها منشاء متفاوتی دارند و عمدتاً مستقل از یکدیگر ظاهر می­شوند هرچند که بین آن‌ها همبستگی وجود دارد. در این دسته از مواد هرچند برخی از جفت­شدگی­ها حضور دارند اما خاصیت فروالکتریسیته در دمای بالاتری نسبت به خاصیت مغناطیسی ظاهر می­شود و قطبش خود‌بخودیP اغلب بزرگ است(مرتبه 100-10).

به عنوان مثال (

که معمولاً فروالکتریک­های خوبی هستند که دمای بحرانی انتقال مغناطیسی و فرولکتریسیته در این مواد به طور معمول نسبتاً ضعیف است. چندین مکانیزم برای رسیدن به نوع چند­فروئی­ها وجود دارد که در ذیل به آن­ها اشاره می­شود[26].

* **فروالکتریسیته بدلیل نظم بارها**
* **فروالکتریسیته هندسی**
* **نیروی الکتریکی بدلیل تک جفت­ها[[27]](#footnote-27):** مکانیسم این الکترون­های جفت نشده بر اساس عدم تقارن فضایی است که توسط توزیع ناهمسان الکترون­های غیر پیوندی ظرفیت، در اطراف یون میزبان شکل می‌گیرد. در میان سیستم الکترون­های جفت‌نشده، BFO تنها ماده تک فاز مولتی­فروئیک در دمای اتاق می‌باشد که دارای قطبش الکتریکی بزرگ و جفت­شدگی مغناطوالکتریک قوی است. در چندفروئی­هایی که بیسموت و سرب در ترکیبات آن‌ها موجود است، Bi3+وPb2+ مهم‌ترین نقش را در تولید فروالکتریسیته دارند. در این یون­ها، دوالکترون6s بیرونی وجود دارد که در پیوندهای شیمیایی شرکت نمی­کنند و به آن‌ها تک جفت(جفت­های تنها ) یا پیوندهای آزاد گفته می­شود. واحدهای میکروسکوپیک بالاتر می­تواند منشأ فروالکتریسیته را در این ترکیبات با نظم دادن این الکترون­های جفت نشده (با ترکیب خاصی از اوربیتالp) در یک جهت توصیف کنند[25].

در شکل 1-15 مکانیزم حضور جفت الکترون‌های تنها نمایش داده‌شده‌است.



شکل1-15: مکانیزم جفت­های تنها[23]

* **مکانیزم اسپین واداشته**

**ب: مولتی فروئیک نوعⅡ**

فروالکتریسیته در این دسته از مولتی‌فروئیک­ها بدلیل نظم مغناطیسی رخ می­دهد. انتظار می­رود در یک دمای مشابه، نظم فروالکتریکی بدلیل نظم مغناطیسی ایجاد گردد و یک جفت شدگی قوی بین این دو وجود داشته‌باشد. اگرچه قطبش در این دسته از مواد بسیار کوچک است ( 10−2~).

از دیدگاه دیگر مکانیزم رفتاری مولتی فروئیک نوع Ⅱ را می­توان به دو گروه زیر تقسیم کرد:

1. آن‌هایی که الکتریسیته در آن‌ها به خاطر یک نوع خاص از مغناطیس مارپیچی ایجاد می‌شود و
2. آن‌هایی که به خاطر ساختار مغناطیسی به خط شده فروالکتریسیته در آن‌ها بروز پیدا می­کند[22].

* مولتی فروئیک مارپیچی:

بسیاری از مولتی فروئیک‌های نوع Ⅱ شناخته شده متعلق به این زیر گروه هستند. فروالکتریسیته با

فاز مغناطیسی مارپیچ‌گونه که بیشتر حالت سیکلوئیدی دارد، پیوستگی دارد. این مورد درTbMnO3، Ni3V2O6و MnVO4 مشاهده شده‌است. خنثی بودن مغناطیسی در عایق­ها، علت نظم مغناطیس مارپیچی است. بنابراین این نوع از مولتی فروئیک نوع Ⅱ معمولاً در سیستم‌های عایق دیده می­شود[28،27].

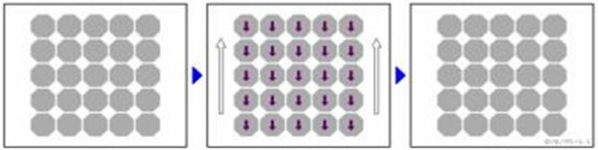
* **ساختار مغناطیسی به خط شده در نوع Ⅱ مولتی­فروئیک:**

گروه دوم، نوعی از فروالکتریسیته هستندکه خاصیت مغناطیس واداشته دارند. در واقع فروالکتریسیته در ساختار مغناطیس به خط شده ظاهر می­شود. مثلاً تمام ممان­های مغناطیسی در امتداد یک محور خاص، بدون درگیر شدن در واکنش­های حرکت چرخشی- مارپیچی، در یک جهت قرار­دارند. ساده­ترین مثال Ca3CoMnO6  است.

## 4-1 رفتار مغناطیسی مواد

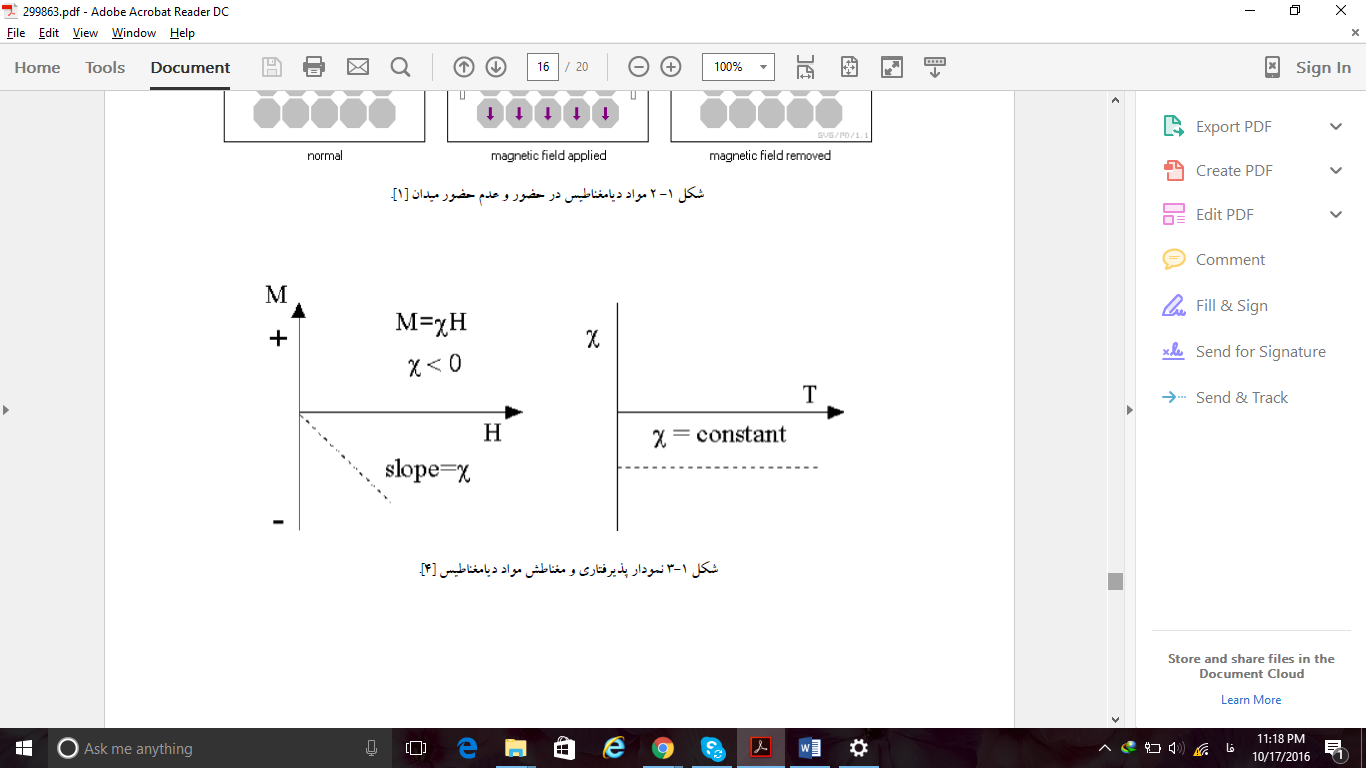
### 1-4-1 دیامغناطیس[[28]](#footnote-28)

عام­ترین خاصیت موجود در تمامی مواد است. این مواد از اتم­هایی تشکیل شده­اند که پوسته آخر الکترونیشان پر است یعنی الکترون‌های آزاد وجفت نشده دارند و ممان خالص مغناطیسی آن‌ها صفر است (شکل1-16).



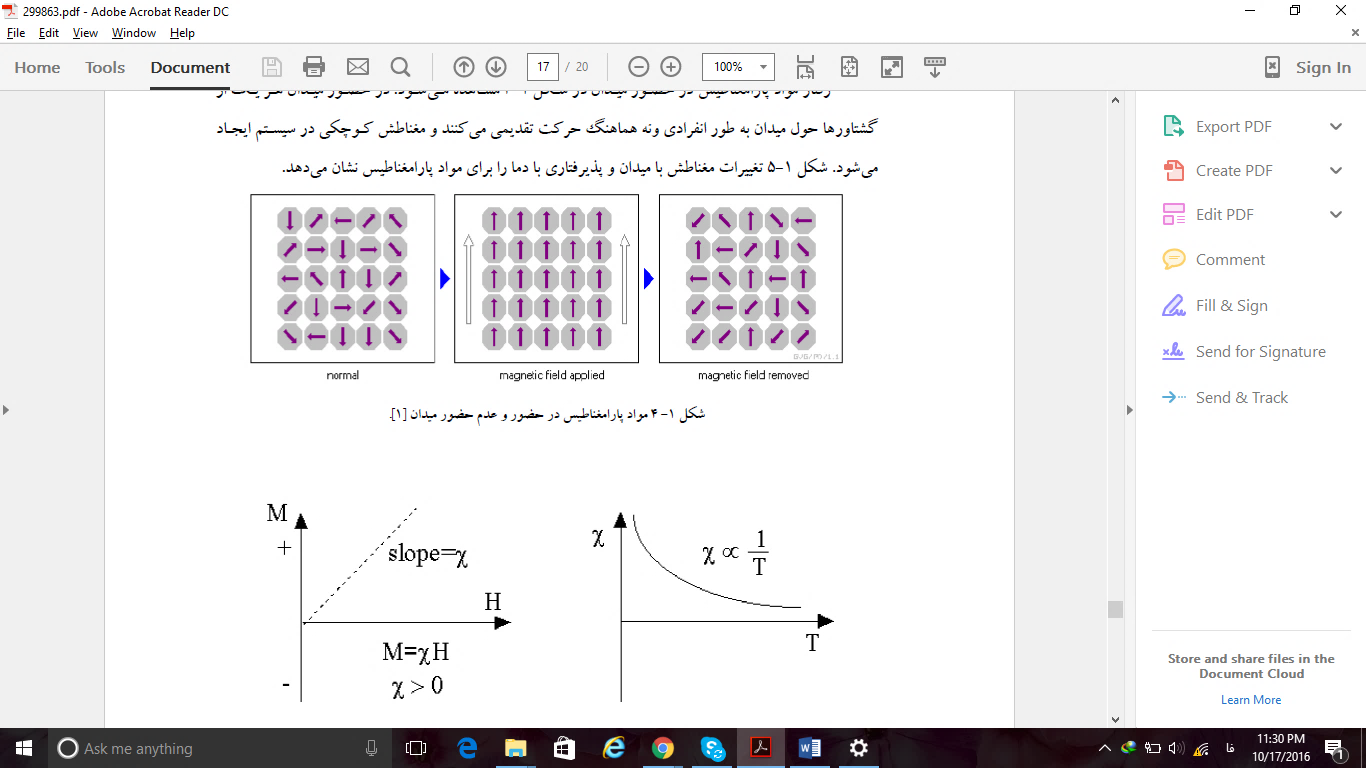
شکل1-16: مواد دیامغناطیس در حضور و عدم حضور میدان

زمانی‌ که مواد دیامغناطیس در معرض میدان قرار می­گیرند، یک مغناطش منفی تولید می­شود؛ بنابراین پذیرفتاری منفی با مقادیری از مرتبه 5-10تا 6-10هستند(شکل1-17). همه مواد در مقابل میدان خارجی از خود خاصیت دیا‌مغناطیسی نشان می­دهند، که شامل Cu،B،S،، و بیشتر ترکیبات آلی می­شوند [28].

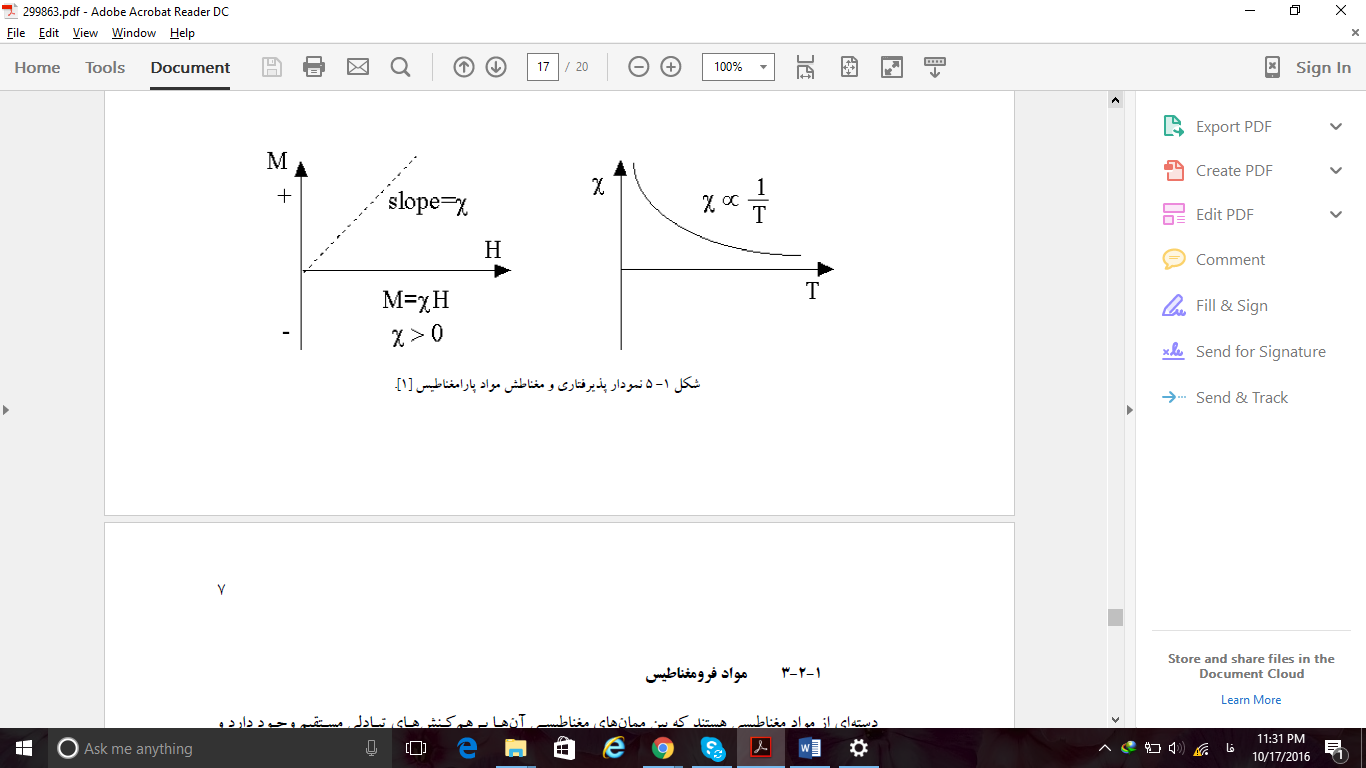


شکل1-17: نمودار پذیرفتاری و مغناطش مواد دیامغناطیس

### 2-4-1 پارامغناطیس[[29]](#footnote-29)

****مواد پارامغناطیس دارای ممان مغناطیسی خالص می­باشند زیرا الکترون‌ها در لایه­های مختلف یک اوربیتال بطور پراکنده و جفت نشده قرار گرفته­اند. نظم ممان­های مغناطیسی در مواد پارامغناطیس درغیاب میدانH در شکل(1-18) به تصویر کشیده شده­است[29].

شکل1-18: مواد پارامغناطیس در حضور و عدم حضور میدان

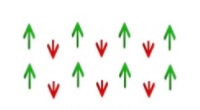
زمانی که به این دسته از مواد میدان مغناطیسی اعمال شود، بخشی از ممان­های مغناطیسی لایه­های اتمی در جهت میدان قرار می­گیرند و ممان­های منفرد وارد واکنش نمی­شوند؛ در این حالت اگر میدان حذف گردد، ممان مغناطیسی خالص آن­ها صفر خواهد بود. این نتیجه از مغناطش خالص مثبت و پذیرفتاری مثبت در شکل(1-19) نشان داده شده است.

### 

شکل1-19: نمودار پذیرفتاری و مغناطش مواد پارامغناطیس

### 3-4-1 فری مغناطیس[[30]](#footnote-30)

پیچیده‌ترین حالت در نظم مغناطیسی در شکل(1-20) نشان داده شده‌است. فری‌مغناطیس زمانی رخ می­دهد که ممان­های مغناطیسی برخلاف نظم پادفرومغناطیس در دو زیر شبکه نزدیک به هم به طور نامساوی وجود دارند. این نتیجه در ممان مغناطیسی خالص، در دمای اتاق بدست می‌آیند. اگرچه فری‌مغناطیس­ها، ویژگی­های مشابهی با فرومغناطیس دارند، اما مواد فری­مغناطیس مانند فرومغناطیس­ها رسانای خوبی نیستند[29].



شکل1-20: نمایش نظم فری‌مغناطیس در مواد

## 5-1 خاصیت الکتریکی مواد

در مورد خواص فرو الکتریک و پاد فروالکتریک در بخش 1-2-1 توضیح داده‌شد. اکنون یکی دیگر از خواص الکتریکی مواد توضیح داده می‌شود.

### 1-5-1 خاصیت دی­الکتریک

مواد دی­الکتریک عایق الکتریسیته می­باشند و جدایی دوقطب مثبت و منفی را در سطح مولکولی و اتمی تحت اثر میدان الکتریکی نشان می­دهند. هنگامی که یک میدان الکتریکی اعمال می­شود، به سبب نیروی وارد شده، دوقطبی­های الکتریکی در جهت میدان اعمالی قرار می‌گیرند[30].

## 6-1 خاصیت فتوکاتالیستی

## 1-6-1 تعریف فتوکاتالیست

فتوکاتالیست علمی است که در آن از کاتالیست( یک نیمه‌رسانا)، جهت سرعت بخشیدن به واکنش­های شیمیایی که نیازمند جذب نور می­باشند کمک می­گیرد. یک فتوکاتالیست به عنوان ماده­­ای شناخته می­شود که توانایی جذب نور و تولید الکترون- حفره را دارد[31].

دونوع واکنش فتوکاتالیستی وجود دارد : 1) واکنش فتوکاتالیستی همگن. 2) واکنش فتوکاتالیستی ناهمگن.

از ویژگی­های قابل توجه سیستم فتوکاتالیستی، شکاف باند مناسب ( در محدوده نور مرئی)، مورفولوژی منظم و مناسب، ناحیه سطحی زیاد، پایداری شیمیایی، قابلیت استفاده مجدد و کم هزینه بودن فرآیند آماده‌سازی آن می‌باشد.

اکسیدهای فلزی مانند وانادیوم، تیتانیوم، قلع، سریوم و ... دارای این خصوصیات لازم برای فعالیت فتوکاتالیستی از جمله جذب نور می­باشند. این توانایی جذب نور سبب جداسازی بار منفی (e-)، و تشکیل حفره­های مثبت(h+) می­شود که این عمل منجر به اکسیداسیون زیرساخت­های آلی می­گردد[32, 33].

### 2-6-1مکانیزم فتوکاتالیست

در این فرایند، کاتالیزور مورد نظر با نور ماورابنفش، نور مرئی و یا ترکیبی از هر دو فعال می­شود(رابطه1-1). در این حالت الکترون‌های موجود در باند ظرفیت برانگیخته شده و به سمت باند هدایت حرکت می­کنند. در این حالت جفت الکترون- حفره بوجود می­آید(رابطه1-2)[34].

مولکول‌های آب(H2O) در واکنش با حفره‌های ایجاد شده، تولید رادیکال هیدروکسیل(OH) ‌ می‌کنند رادیکال‌ها و الکترون‌های موجود در آب سبب کاهش اکسیژن و تولید آنیون رادیکال‌های سوپر اکسید() می‌کنند(رابطه1-3).

photocatalyst + hν → e- +h+ (1-1)

H2o + h+ → + h+ (1-2)

O2 + e- → (1-3)

رادیکال‌های و یون­های سبب اکسید شدن و در نتیجه کاهش مولکول‌های رنگ شده و آن‌ها را به یک نوع ساده‌تر تبدیل می‌کنند و به این ترتیب بی‌رنگ شدن محلول رنگی راشامل می‌شوند(رابطه1-4).

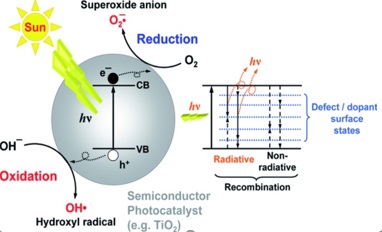
آنیون‌های رادیکالی سوپراکسید با یون‌های h+واکنش می‌دهند و منجر به تشکیل بیشتر می‌شود که این رادیکال به اکسیداسیون رنگ کمک می‌کند(رابطه1-5).

+ dye → dye(oxidation) (1-4)

e- + dye → dye(reduction)(1-5)

بدون حضور اکسیژن محلول و مولکول‌های آب، تشکیل صورت نمی‌گیرد. به این ترتیب هیچ رادیکالی و در نتیجه تخریب رنگ توسط فتوکاتالیست صورت نمی‌­پذیرد[35, 36]. شکل (1-21) روند کلی فرایند فتوکاتالیستی را نشان می‌دهد. زمانی که نور به سطح فتوکاتالیست برسد تشکیل الکترون حفره صورت می‌گیرد. نیمه رسانه‌های حساس مانند CdS، ZnO و TiO2به طورگسترده برای فرایند فتوکاتالیستی مورد استفاده و بررسی قرار گرفته­اند. اما شکاف نواری در اغلب آن‌ها آنقدر زیاد است که تنها می‌توانند طیف ماورا بنفش را جذب کنند که فقط ۴% از نور خورشید را تشکیل می‌دهد.

کارایی این فرآیند با بازترکیب جفت الکترون-حفره کاهش می‌یابد؛ با این حال در دهه‌های اخیر گروه جدیدی از مواد که در دسته پروسکایت‌ها قرار می­گیرند، جهت فعالیت‌های فتوکاتالیستی مورد توجه قرار گرفته‌اند که در بخش بعد به بررسی این دسته از مواد پرداخته‌می­شود[37].



شکل1-21: طرح‌واره از فرایند فتوکاتالیست[38]

### 3-6-1 پارامترهای مؤثر در تخریب نوری

* **روش و شرایط آماده سازی نانو‌کاتالیست**

به طور کلی تغییر در شرایط تولید و روش آماده‌سازی، سبب بدست آمدن کاتالیست با فعالیت‌های کاتالیستی متفاوت می­گردد. در دهه­های اخیر بسیاری از محققین به دنبال اصلاح روش­های آماده­سازی نانو‌کاتالیست­ها به جهت بهبود خواص فتوکاتالیستی آن‌ها می‌باشند[39]. علاوه بر این بسیاری از محققان مشاهده‌کرده­اند که اندازه کاتالیزور آماده‌شده، به شدت تحت تأثیر شرایط تهیه کاتالیزور قرار دارد. اگر اندازه ذرات کاتالیزور کوچک باشد، فعالیت فتوکاتالیستی بهتر صورت می­گیرد؛ اما از طرفی کاهش اندازه فتوکاتالیست منجر به افزایش سطح انرژی آن می‌­گردد و به تبع آن ذرات به صورت متراکم تشکیل می­شود؛ که سبب کاهش تخلخل در شکل فوتوکاتالیست­ها می­گردد. به این ترتیب از دسترسی مولکول­های آلی به سطح متخلخل بین ذرات جلوگیری می‌شود و سبب کاهش سطح در دسترس می­باشد، این امر منجر به سرکوب فعالیت فتوکاتالیستی کاتالیزور می­گردد. اما مثلاً در روش سل-ژل می­توان با اضافه کردن اسید سیتریک و اسید تارتاریک به عنوان یک عامل کلوئید ساز از تجمع نانوذرات کوچک و ایجاد سطح غیر قابل دسترس جلوگیری کرد[40, 41].

* **غلظت اولیه ترکیبات آلی**

افزایش غلظت ترکیبات آلی اولیه، سبب کاهش اثرات فتوکاتالیستی می­گردد. می­توان این امر را اینگونه توجیه کرد که به دلیل افزایش غلظت اولیه ترکیبات آلی، مولکول­های بیشتری روی سطح کاتالیست جذب می‌شوند؛ در نتیجه این امر سبب کاهش سطح در دسترس برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می­گردد و بنابراین فعالیت فتوکاتالیستی کاتالیزور را کاهش می­دهد. همچنین افزایش غلظت اولیه ترکیبات آلی، باعث کاهش تعداد فوتون‌ها و کوتاه شدن مسیر فوتون برای رسیدن به سطح فتوکاتالیست می‌گردد( قانون بیر- لامبرت)،که نتیجه آن کاهش تعداد الکترون‌های برانگیخته در باند ظرفیت است. به موجب این امر فعالیت فتوکاتالیستی نانو کاتالیست، کاهش می­یابد[41, 42].

* **ورود آلایش**

وارد کردن یک آلایش به نانوکاتالیست به چند علت می‌توانند سبب بهبود بازده کاتالیستی این دسته از مواد گردد. 1) محدود کردن شکاف باند، 2)افزایش سطح انرژی ناخالصی شکل گرفته، 3) تهی­جاهای اکسیژن، ۴) محدوده سطحی منحصربه‌فرد برای جذب مولکول‌های آلی و 5) به دام انداختن الکترون.

در حقیقت کاتالیست‌ها با شکاف باند انرژی مناسب است که به عنوان یک فتوکاتالیست مؤثر برای تولید جفت الکترون– حفره، ترجیح داده‌می­شوند. کاهش شکاف باند انرژی، شکل­گیری سطح انرژی ناخالصی و کاهش جایگاه­های اکسیژن می­توانند به تولید یک کاتالیست با فعالیت فتوکاتالیستی بالا، حتی تحت نور مرئی، منجر شود[43]. فعالیت فوتوکاتالیستی مواد به شدت به چگونگی جلوگیری از باز ترکیب جفت الکترون-حفره وابسته است و آلایش مانع از باز ترکیب جفت الکترون- حفره می­شود و فعالیت فتوکاتالیستی را با به دام انداختن الکترون‌های برانگیخته بهبود می‌دهد[40, 43].

اضافه کردن آلایش به ترکیب کاتالیزور ممکن است به صورت جانشانی بینابینی یا جایگزینی باشد. در مورد حالت بینابینی شعاع یون­های دوپ شده از شعاع یون­های شبکه و جایگاه شبکه کوچکتر است؛ این امر به یون­های دوپ شده اجازه می‌دهد تا به سلول‌های کریستالی اکسیدهای فلزی نفوذ پیدا کنند، اما در حالت جایگزینی یون­های دوپ شده سبب جابجایی شبکه اکسیدی یا شبکه یونی می‌گردند. علاوه بر این، ترکیب یون­های دوپ شده با شبکه کریستالی کاتالیست مورد نظر، می‌تواند خواص الکتریکی نانو کاتالیست تهیه شده را تغییر دهد و توان جذب نور آن را در ناحیه نور مرئی افزایش دهد. افزایش غلظت ماده آلایش داده­شده از سطح بهینه، سبب کاهش فعالیت فتوکاتالیستی می‌گردد؛ زیرا سطح مؤثر کاتالیست کاهش می­یابد. بدلیل محدود کردن جایگاه بار و عمق نفوذ تابش به فتوکاتالیست، بازترکیبی جفت الکترون-حفره آسان‌تر می­شود. برخی از ذرات دوپ شده می‌توانند به عنوان مراکز باز ترکیب الکترون- حفره عمل کنند، زیرا فاصله میانگین بین جایگاه­های مورد­نظر برای به دام انداختن الکترون با افزایش غلظت آلایش کاهش می­یابد. بنابراین فعالیت فتوکاتالیستی نانو‌کاتالیست کاهش می­یابد. اما اثرات آلایش­های مربوط به گروه‌های مختلف متفاوت است [44, 45].

* **آلایش فلزات**

دوپ فلزات به فتوکاتالیست می‌تواند اندازه ذرات، ساختار کریستالی و ناحیه خاص سطح فتوکاتالیست را اصلاح نماید و سبب بهبود فعالیت فتوکاتالیستی کاتالیزور شود.

* **آلایش فلزات نادر:**

این دسته از فلزات می‌توانند از طریق زیر فعالیت‌های فتوکاتالیستی را افزایش دهند:

1)جذب مولکول‌های آلی بر روی سطح فتوکاتالیست

2) نانوذرات خاکی نادر به عنوان تله‌های الکترونی وارد واکنش می‌شوند و به این ترتیب از باز ترکیب جفت الکترون- حفره جلوگیری می­کنند.

3) متعادل سازی سطح فرمی بین نانوذرات نادر و فتوکاتالیست (نیمه رسانا‌ها) که ممکن است سبب کاهش شکاف باند فتوکاتالیست گردد و باز‌ترکیب سریع جفت الکترون-حفره را کُند، کند به این ترتیب عمر فتوکاتالیست را افزایش دهد[46].

* **آلایش غیر فلزات**

بر اساس گزارشات آلایش‌های یونی نسبت به فلزات به خاطر پایداری در فتوکاتالیست آلاییده شده، فعالیت فتوکاتالیستی و سادگی فرایند آلایش‌دهی برتری دارند. بازده کوانتومی فتوکاتالیست آلایش داده شده تحت تابش نور مرئی بسیار پایین‌تر از فتوکاتالیست تحت تابش اشعه ماوراء بنفش است[47].

* **میزان کاتالیست**

افزایش میزان کاتالیست استفاده شده سبب افزایش میزان جایگاه‌های فعال، و در نتیجه افزایش نرخ تخریب آلاینده‌های آلی می­گردد که به خاطر افزایش رادیکال هیدروکسیل‌های تولید شده توسط تابش نور به فوتوکاتالیست است. در مقدار پایین­تر کاتالیست تخریب مولکول‌های آلی پایین است زیرا بیشترین نور تابیده در اطراف عامل واکنش، کاتالیزور، پخش می­شود و مقدار کمتری از نور تابیده در فعالیت فوتوکاتالیست شرکت می‌کنند اما اگر میزان فتوکاتالیست فراتر از مقدار بهینه مصرف شود، ممکن است نرخ تخریب به علت افزایش کدری در محلول کاهش یابد و همینطور پراکندگی نور و عمق نفوذ فتون‌ها کم می‌‌شود و بنابراین فعالیت فتوکاتالیستی کاهش می­یابد. علاوه بر آنچه که در بالا ذکر شد انباشتگی نانوذرات در غلظت‌های بالا باعث کاهش تعداد سایت‌های فعال در دسترس برای تخریب فتوکاتالیستی می‌گردد و غیر فعال کردن مولکول‌های فعال می­توانند سبب برخورد مولکول‌های فعال با جایگاه مولکول‌های زمینه گردد[48, 49].

* **دمای کلسینه**

درجه حرارت کلسینه تأثیر اساسی بر روی خواص نوری، اندازه کریستال و ساختار بلوری فتوکاتالیست آماده شده دارد. علاوه بر این روش معمول برای سنتز نانو کاتالیست‌ها شامل دمای کلسینه بالا جهت تبدیل از ساختار آمورف به ساختار کریستالی می‌باشد که منجر به کاهش رشد ذرات و در نتیجه کاهش محدوده سطح مؤثر و به تبع آن کاهش اثرات تخریب فتوکاتالیستی می­گردد[50].

* **اثر pH**

pH محلول آلاییده به رنگ نقش حیاتی در فعالیت کاتالیستی کاتالیزور دارد. pH برجذب و جداسازی مولکول‌های آلی و سطح بارهای فتوکاتالیست و پتانسیل اکسید‌شدن نوار ظرفیت اثر می‌گذارد. سطح موثر فتوکاتالیست‌ها تا زمانی که pH تا نقطه‌ی ایزوالکتریک نانو فتوکاتالیست افزایش(کاهش) می­یابد عمدتاً دارای بار منفی است ، همانطور که pH افزایش(کاهش) می‌یابد بار مثبت فتوکاتالیست بیشتر می‌شود[51]. تا زمانی که سطح کاتالیستی منفی باشد باعث افزایش جذب مولکول‌های کاتیونی در‌ pH‌های بالا خواهد شد. درحالی که در وضعیت مقابل، جذب مولکول‌های یونی ساده‌تر است. افزایش pHباعث افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شود با این حال زمانی که pHخیلی بالا باشد (pH >12) تخریب مولکولهای آلی به دلیل رقابت بین یون‌های هیدروکسیل و یون‌های مولکول‌های آلی به خاطر جذب سطحی کاتالیزور کاهش می‌یابد. برعکس این مورد هم در pH پایین جذب مولکول آلی کاتیونی بر روی سطح فتوکاتالیست کاهش می­یابد زیرا دارای بار مثبت است که نتیجه آن کاهش جذب مولکول‌های آلی کاتیونی است. بنابراین بازده تخریب در pH پایین یا محلول اسیدی هم کاهش می­یابد. به این معنی که بهینه این محلول باید برای مواد مختلف به دست بیاید[48, 52, 53].

* **تأثیر فرایند اکسیداسیون**

باز­­ترکیب الکترون- حفره در فعالیت فتوکاتالیست را می‌توان با افزودن برخی از پذیرنده‌های الکترونی غیر‌قابل‌برگشت (مانند پتاسیم‌کرومات، پتاسیم‌سولفات، آمونیوم‌پرسولفات و آب‌اکسیژنه) به مخلوط واکنش کاهش داد. اما در بیشتر موارد به منظور افزایش فعالیت فتوکاتالیستی از H2O2 استفاده می­کنند. مکانیزمی که در آن H2O2 سبب تخریب فوتوکاتالیستی می­گردد به شرح زیر است:

H2O2 → •OH+ OH- +O2 (1-6)

H2O2 + hν → 2•OH(1-7)

H2O2 + e-cB  → •OH+• OH- (1-8)

افزایش غلظت H2O2 منجر به تخریب سریع مولکول‌های آلی می­گردند. از آنجا که تجزیه H2O2 به تولید رادیکال هیدروکسیل می­انجامد و H2O2 برای به دام انداختن الکترون‌ها و ممانعت از بازترکیب الکترون- حفره‌ها کمک می­کند، در نتیجه احتمال ایجاد رادیکال OH• وO2 بر روی سطح فتوکاتالیست افزایش می­یابد. مصرف فراتر از غلظت بهینه H2O2 به دلیل سرکوب رادیکال‌های OH توسط H2O2 سبب کاهش میزان تخریب رنگ می‌شود. سوبانا و همکارانش[[31]](#footnote-31) گزارش داده‌اند که افز‌ودن H2O2، بیش از حد بهینه، سبب تولید رادیکال پراکسید می‌گردند که به عنوان یک حفره مازاد عمل می‌کنند و در نتیجه باعث کاهش کارایی تخریب فتو­کاتالیستی می­گردد[42, 54].

* **شدت نور**

نیمه­رسانا­های کاتالیستی نور را با انرژی برابر و یا بیشتر از انرژی شکاف باند جذب می­کنند که موجب حرکت الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت می‌گردد و تولید الکترون- حفره صورت می­گیرد.

میزان تخریب فتوکاتالیستی با افزایش شرکت نور افزایش می‌یابد؛ اما همچنان بازترکیب جفت الکترون

یک مشکل معمول در فرآیند فتوکاتالیستی است. در شدت نور کم جفت الکترون- حفره در کشاکش با ترکیب و جداسازی قرار می­گیرد که در آن کاهش رادیکال‌های آزاد و به تبع آن کاهش میزان تخریب مولکول‌های آلی صورت می‌گیرد. بنابراین افزایش میزان تخریب در کاتالیست را می­توان با بالا‌بردن شدت نور فرودی تأمین کرد[49].

* **اثر دمایی**

بازده تخریب فوتوکاتالیستی مولکول‌های آلی با افزایش دما افزایش می‌یابد. زمانی‌که دما بالا می‌رود سبب تشکیل حباب درون محلول می‌گردد؛ این حباب‌ها سبب تشکیل رادیکال آزاد می‌شوند. علاوه بر این افزایش دما به واکنش تجزیه کمک می­کند تا بر باز ترکیب الکترون حفره غلبه کنند.

علاوه بر این افزایش دما می‌تواند میزان اکسید شدن مولکول‌های آلی را درصد افزایش دهد[55, 56].

* **عوامل تقویت کننده فعالیت فتوکاتالیست**

استفاده از تقویت کننده­ها برای نانو مواد فتوکاتالیست پراکندگی نانو ذرات را حفظ می­کند و مانع از متراکم شدن و تجمع آن‌ها می­گردد. همچنین از طریق افزایش تفکیک بارها (تقویت رسانندگی الکتریکی) و یا جذب مولکول‌های آلی فعالیت فتوکاتالیست را افزایش می‌دهد. به طور کلی تقویت خاصیت مغناطیسی سبب ثبات نانوکاتالیست‌ها می­گردد که این امر موجب قابلیت استفاده مجدد از آن‌ها می­شود و همچنین کمک می­کنند تا جذب مولکول‌های آلی برای افزایش کارایی تخریب فوتوکاتالیستی بیشتر صورت گیرند[57].



**Semnan University**

**Faculty of Physics**

**Master of Science**

**Thesis Submitted for M.Sc. Degree in Solid States Physics**

**Subject:**

**The effect of Cerium substitution on multiferroic and photocatalytic properties of Bismuth ferrite**

**By:**

**Haleh Madani**

**Supervisor:**

**Dr. Davoud Sanavi Khoshnoud**

**Advidsor:**

**Dr. Razieh Sanavi Khoshnoud**

March 2018

1. 1 MultiFerroic [↑](#footnote-ref-1)
2. 2 Magnetoelectric [↑](#footnote-ref-2)
3. Ferromagnetic [↑](#footnote-ref-3)
4. Ferroelectric [↑](#footnote-ref-4)
5. Ferroelastic [↑](#footnote-ref-5)
6. Toroidal Order [↑](#footnote-ref-6)
7. Ferrotoroidic [↑](#footnote-ref-7)
8. Hysteresis Loops [↑](#footnote-ref-8)
9. Monocrystal [↑](#footnote-ref-9)
10. PolyCrystal [↑](#footnote-ref-10)
11. : Antiferro electric [↑](#footnote-ref-11)
12. : polar electric [↑](#footnote-ref-12)
13. Saturation magnetization [↑](#footnote-ref-13)
14. Remnant magnetization [↑](#footnote-ref-14)
15. Electro Striction [↑](#footnote-ref-15)
16. Cubic [↑](#footnote-ref-16)
17. Tetragonal [↑](#footnote-ref-17)
18. Time Reversal [↑](#footnote-ref-18)
19. : Toroidal moment [↑](#footnote-ref-19)
20. Magnetoelectric Coupling [↑](#footnote-ref-20)
21. Pizoelectric [↑](#footnote-ref-21)
22. Pizomagnetic [↑](#footnote-ref-22)
23. Electro striction0 [↑](#footnote-ref-23)
24. Magnetostriction [↑](#footnote-ref-24)
25. localized [↑](#footnote-ref-25)
26. Exchange interactions [↑](#footnote-ref-26)
27. lone pair electrons [↑](#footnote-ref-27)
28. Diamagnetic [↑](#footnote-ref-28)
29. Paramagnetic [↑](#footnote-ref-29)
30. Ferrimagnetic [↑](#footnote-ref-30)
31. Sobana.,et al [↑](#footnote-ref-31)