

## Research Paper

# The Investigation of Structural and Magnetic Properties of Lanthanum and Barium Located into Multiferroic Ferrite Bismuth Nanoparticles in the Presence of Sugar Based Natural Surfactants Using Coprecipitation Approach

Mohammadhossein Farghadin<sup>1</sup>, Reza Derakhshandeh Haghighi<sup>2,\*</sup>, Navid Hosseinabadi<sup>3</sup>, Esmaeil Jafari<sup>4</sup>

1- Department of Materials Science and Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

2- Department of Materials Science and Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

3- Department of Materials Science and Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

4- Department of Materials Science and Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

Received: 2021/06/31

Revised: 2021/12/08

Accepted: 2022/02/14

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2022.28562.1929](https://doi.org/10.30495/jnm.2022.28562.1929)

### Keywords:

Ferrite Bismite, Nanoparticles, Surfactants, Magnetic Properties, Coprecipitation Methods.

### Abstract

**Introduction:** Nanoparticles are comprised from dozens or hundreds of atoms or molecules with different sizes and morphologies are being applied widely due to their unique properties in chemistry, physics, and biology. Multiferroic compounds have been considered significantly owing to their applications arising from their ferromagnetic, ferroelectric, and fibroelastic properties. Among all multiferroic compounds, ferrite bismuth ( $\text{BiFeO}_3$ ) has attracted remarkable attentions which is a weak para-ferromagnetic in the magnetic points of view of the best impressive approaches for improving its properties is the substitution of the metals including La, Ba, Pd, Sr, and Ca in A positions or Ti, Cr, and Mn in B positions through  $\text{BiFeO}_3$  scaffold. In this work,  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  and  $\text{Bi}_{0.9-y}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_y\text{FeO}_3$  nanoparticles were synthesized and the structural and magnetic properties of synthesized nanoparticles were also studied.

**Methods:**  $\text{BiFeO}_3$  particles were synthesized by mixing the  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  precursors in nitric acid in the presence of surfactants Saponin, Triton CG-100, Crocin, or N-octyl-beta-D-glucoside and tetraethylenepentamine as base.

**Findings:** The XRD patterns of synthesized  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  and  $\text{Bi}_{0.9-y}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_y\text{FeO}_3$  confirmed that the nanoparticles obtained have crystalline rhombohedral (R3c) structure. In addition, The FT-IR spectra presented the main bonds related to perovskite structure of synthetic nanoparticles. TEM and FE-SEM images corroborated the uniform spherical morphology of  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  nanoparticles with the mean diameter of 15 nm which were in satisfying agreement with DLS analysis. A reduction in magnetic properties was observed by using VSM analysis as a result of the simultaneous enhancement of lanthanum and barium.

**Citation:** Mohammadhossein Farghadin, Reza Derakhshandeh Haghighi, Navid Hosseinabadi, Esmaeil Jafari "The Investigation of Structural and Magnetic Properties of Lanthanum and Barium Located into Multiferroic Ferrite Bismuth Nanoparticles in the Presence of Sugar Based Natural Surfactants Using Coprecipitation Approach" Quarterly Journal of New Materials. 2021; 12(45): 33- 46.

\*Corresponding author: Reza Derakhshandeh Haghighi

**Address:** Department of Materials Science and Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

**Tell:** +98 71 1832 8074

**Email:** derakhshande@shirazu.ac.ir

## Extended Abstract

### Introduction

Today's nanotechnology is a prominent topic as one of the most important research fields among modern sciences. This technology will affect the economy of countries in the long run. Nanoparticles are comprised from dozens or hundreds of atoms or molecules with different sizes and morphologies are being applied widely due to their unique properties [3,4]. Multiferroic compounds have been considered significantly owing to their applications arising from their ferromagnetic, ferroelectric, and fibroelastic properties. Among all multiferroic compounds, ferrite bismuth ( $\text{BiFeO}_3$ ) has attracted remarkable attentions which is a weak para-ferromagnetic in the magnetic points of view of the best impressive approaches for improving its properties is the substitution of the metals including La, Ba, Pd, Sr, and Ca in A positions or Ti, Cr, and Mn in B positions through  $\text{BiFeO}_3$  scaffold. In this work,  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  and  $\text{Bi}_{0.9}\text{-YLa}_{0.1}\text{BaYFeO}_3$  nanoparticles were synthesized and the structural and magnetic properties of synthesized nanoparticles were also studied [22-24].

### Materials and Methods

All chemicals were purchased from Merck company. The structural analyses of nanoparticles were studied by XRD instrument model Bruker AXS d8-advance bearing monochromatic light of  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418$ ) at room temperature. The FT-IR analysis using Shimadzu FT-IR 8300 instrument was done to confirm the structure of nanoparticles. Additionally, FE-SEM and TEM images were found on Philips XL-30ESEM and EM208 Philips instruments, respectively, to find the size and morphology of synthesized particles. Another useful analysis is DLS that was carried out by an instrument model HORIBA-LB550. Moreover, magnetic properties of all obtained nanoparticles were properly investigated using VSM analysis at room temperature on Meghnatis Dagh Kavar Co., Iran.

In a common method, all precursors with high purity including  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  were mixed in nitric acid (2 N) with appropriate stoichiometric amounts ( $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ :  $X = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ ;  $\text{Bi}_{0.9}\text{-YLa}_{0.1}\text{BaYFeO}_3$ :  $Y = 0.05, 0.1$ ) at  $70^\circ\text{C}$  under mechanical stirring for 1 h. Then, 0.1 g of the surfactants Saponin (a natural sugar based surfactant extracted from Cedar), Triton CG-100, Crocin, or N-octyl-beta-D-glucoside were added to the prepared mixture. In the next, tetra ethylen epentamine (3 M) was added dropwise to reach  $\text{pH} = 9.5$  while the reaction mixture is stirred vigorously. After 30 mins, the synthetic ferrite bismuth nanoparticles substituted by barium and lanthanum were centrifuged, washed by distilled water and ethanol and dried at  $50^\circ\text{C}$ . The obtained nanoparticles were finally calcinated at  $600^\circ\text{C}$  for 1 h in order to get pure phases.

### Findings

The XRD patterns of  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.9}\text{-YLa}_{0.1}\text{BaYFeO}_3$  ( $X = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ ,  $Y = 0.05, 0.1$ ) were studied. The results confirmed that  $\text{BiFeO}_3$  nanoparticles have a crystalline rhombohedral ( $R\bar{3}c$ ) structure. The main peak in  $2\theta = 32^\circ$  with intensities of (104) and (110) in ferrite bismuth structure has moved to lower angles with increasing in the concentrations of substituted lanthanum and barium revealing that the lattice parameters in synthetic samples ( $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $X = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ );  $\text{Bi}_{0.9}\text{-YLa}_{0.1}\text{BaYFeO}_3$  ( $Y = 0.05, 0.1$ )) have been increased based on Bragg law [29,30]. All two branched peaks such as one at [(104) and (110)], [(006) and (202)], and [(116) and (122)], as well as three branched peaks at [(018), (214), and (300)] will be combined in the same peak which confirms the phase changing from rhombohedral to tetragonal with the substitution of lanthanum and barium instead of bismuth [31].

The FT-IR spectra of synthetic  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$ , and  $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$  presented the peaks at  $1630$  and  $3420$   $\text{cm}^{-1}$  attributed to bending and stretching vibrations of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules, respectively. The adsorbent peaks of bending and

stretching vibrations of O-Fe-O and Fe-O are at 420 and 1560  $\text{cm}^{-1}$  which are of the characteristic peaks of  $\text{FeO}_6$  groups. The vibration peaks of Bi-O, Ba-O, and La-O can be found at 400-600  $\text{cm}^{-1}$ .

FE-SEM analysis of  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  nanoparticles shows the uniform the purity and spherical shape of nanoparticles. TEM images with highly resolution presents the size of  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  nanoparticles as well. It also can be determined that the morphology of  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  nanoparticles is spherical with the diameter of about 15 nm in the excellent agreement with FE-SEM images.

DLS figures of  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  nanoparticles demonstrate that the average sizes of  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  are 14, 21, 19, and 24 nm when the Crocin, Saponin, Triton, and Noctyl-beta-D-glucoside surfactants, respectively. Herein, the appropriate surfactant was Crocin.

The substitution of bismuth with lanthanum was carried out in different stoichiometric amounts ( $X=0, 0.05, 0.1, 0.15$ ) and the magnetic properties of which were investigated using VSM analyses. The magnetic properties in all samples were increased and the maximum magnetic properties (3.21 emu/g) were observed while the substitution amount was  $X=0.1$  that is because of the substitution of lanthanum and removing the rotating spin. The magnetic properties of nanoparticles will be reduced with using more amounts of lanthanum instead of bismuth (2.94 emu/g) due to converting the nanoparticles to linear anti ferro magnetic. Therefore,  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$  nanoparticles which were synthesized using Crocin surfactants present the best magnetic properties.

## Discussion

$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  and  $\text{Bi}_{0.9-x}\text{La}_x\text{Y}_{0.1}\text{BaYFeO}_3$  nanoparticles were synthesized using coprecipitation methods in the presence of sugars based surfactants in order to the study of size and magnetic properties. The structural and magnetic features were investigated by XRD, FT-IR, FE-SEM, TEM, VSM and DLS. XRD analysis confirmed a phase changing from rhombohedral to tetragonal with the substitution of

lanthanum and barium in ferrite bismuth and the FT-IR analysis confirmed the presence of main bonds in perovskite structure in nanoparticles. Noteworthy, TEM and FE-SEM images corroborated the uniform spherical morphology of  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  nanoparticles with the mean diameter of 15 nm which were in satisfying agreement with DLS analysis. Also, the activities of various natural surfactants such as Crocin, Saponin, Triton, and N-octyl-beta-D-glucoside in the reduction of  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  particles size and enhancement of magnetic properties were examined in which the best results were obtained when Crocin and tetraethylenepentamine were applied as surfactant and base, respectively [29,30]

## Conclusion

In this paper,  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  and  $\text{Bi}_{0.9-x}\text{La}_x\text{Y}_{0.1}\text{BaYFeO}_3$  nanoparticles were synthesized and investigated by XRD, FT-IR, FE-SEM, TEM, VSM and DLS analyses. The activities of various natural surfactants such as Crocin, Saponin, Triton, and N-octyl-beta-D-glucoside in the reduction of  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  particles size and enhancement of magnetic properties were examined in which the best results were obtained when Crocin and tetraethylenepentamine were applied as surfactant and base, respectively.

## Ethical Considerations

The authors declare that they have abided all ethical issues

## Compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

## Funding

No funding.

## Authors' contributions

Mohammadhossein Farghadin: Investigation, Conceptualization, Writing, Original Draft

Reza Derakhshandeh Haghighi: Supervision,  
Conceptualization, Writing, Review &  
Editing

Navid Hosseinabadi: Supervision,  
Methodology

Esmail Jafari: Supervision, Methodology

### **Conflicts of interest**

No conflict of interest has been expressed  
by the authors.

## مقاله پژوهشی

## بررسی خصوصیات ساختاری و مغناطیسی لاتنانیوم و باریم جانشانی شده در نانوذرات مولتی فروئیک فریت بیسموت در حضور سورفکتان های طبیعی بر پایه شکر با استفاده از روش هم رسوبی

محمدحسین فرقدین<sup>۱</sup>، رضا درخشنده حقیقی<sup>۲\*</sup>، نوید حسین آبادی<sup>۳</sup>، اسماعیل جعفری<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکتری رشته مهندسی متالورژی- مواد، گروه مهندسی مواد، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

۲- دانشیار گروه مهندسی مواد، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

۳- استادیار گروه مهندسی مواد، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

۴- استادیار گروه مهندسی مواد، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

## چکیده

**مقدمه:** در کار حاضر نانوذرات فریت بیسموت جانشانی شده با باریم و لاتنانیوم  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$   $\text{Bi}_{0.9}$  با بکارگیری روش هم رسوبی در حضور فعال کننده های سطحی طبیعی گوناگون بر پایه شکر سنتز شدند.

**روش:** خصوصیات ساختاری، مغناطیسی، اندازه و مورفولوژی این نانوذرات سنتزی با بکارگیری تکنیک های گوناگون همچون پراش اشعه ایکس (XRD)، طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، توزیع اندازه ذرات (DLS) و مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) مورد بررسی قرار گرفتند.

**یافته ها:** نتایج پراش اشعه ایکس یک تغییر فاز از ساختار رومبهدرال به تتراگونال با افزایش مقدار لاتنانیوم و باریم در ساختار فریت بیسموت و نتایج میکروسکوپ الکترونی عبوری اندازه ذرات حدود ۱۵ نانومتر را برای نانوذرات سنتزی  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  نشان می دهند. همچنین یک دست بودن ذرات و مورفولوژی تقریباً کروی با میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز توزیع اندازه ذرات و تأثیر فعال کننده های سطحی طبیعی بر پایه شکر همچون ساپونین (Saponin)، فعال کننده سطحی طبیعی بر پایه شکر و استخراج شده از درخت صدر، تریتون (Triton CG-100)، کروسین (Crocine) و N-کتیل-بتا-D-گلوکوزید در سنتز نانوذرات  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  مورد بررسی قرار گرفت که فعال کننده سطحی کروسین بهترین عملکرد در خواص مغناطیسی و کاهش اندازه نانوذرات را از خود نشان می دهد. علاوه بر این خاصیت مغناطیسی ذرات با بکارگیری مغناطیس سنج ارتعاشی مورد بررسی قرار گرفت.

**نتیجه گیری:** نتایج حاکی از آن است که هنگامی که مقدار لاتنانیوم از لحاظ استوکیومتری برابر با  $X=0.1$  باشد بهترین عملکرد مغناطیسی مشاهده می شود.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۵/۰۹

تاریخ داوری: ۱۴۰۰/۰۹/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۲۵

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2022.28562.1929](https://doi.org/10.30495/jnm.2022.28562.1929)

## واژه های کلیدی:

فریت بیسموت، نانوذرات، جانشانی لاتنانیوم و باریم، فعال کننده های سطحی بر پایه شکر، کروسین، روش هم رسوبی، خواص مغناطیسی.

\* نویسنده مسئول: رضا درخشنده حقیقی

نشانی: دانشیار گروه مهندسی مواد، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران.

تلفن: +۹۸۸۱۱۳۳۲۸۰۷۴

پست الکترونیکی: [derakhshande@shirazu.ac.ir](mailto:derakhshande@shirazu.ac.ir)

## مقدمه

امروزه علوم و فناوری نانو بعنوان یکی از مهم ترین زمینه‌های تحقیقاتی- توسعه ای در بین علوم مدرن مطرح می باشد و این فناوری، بعنوان انقلابی در شرف وقوع، آینده اقتصادی کشورها و جایگاه آن‌ها در جهان را تحت تأثیر جدی قرار خواهد داد (۱،۲). نانوذرات از ده ها یا صدها اتم یا مولکول با اندازه ها و مورفولوژی های مختلف (آمورف، کریستالی، کروی، سوزنی و ...) ساخته شده است و هنگامی که اندازه ذرات به مقیاس نانومتر کاهش می یابد، سطح تماس آن ها به طور قابل توجهی افزایش یافته و سبب ایجاد خواص ویژه ای می شود که بررسی شیمی سطح آن‌ها را ضروری می سازد (۳،۴). از اینرو مواد نانو به دلیل خواص منحصر به فرد در شیمی، فیزیک، زیست‌شناسی و در زمینه‌هایی از قبیل الکترونیک، کاتالیست، ذخیره سازی داده‌های مغناطیسی، نانو کامپوزیت و سرمایه‌یک به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می گیرند. (۵-۷)

در سالیان اخیر ترکیبات مولتی فروئیک به خاطر کاربردهای چندگانه و دارا بودن همزمان خواص فرومغناطیس، فروالکترونیک و فروالاستیک بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (۸-۱۰). ترکیبات  $\text{BiFeO}_3$ ،  $\text{REMnO}_3$  و  $\text{RECrO}_3$  (RE = عناصر خاکی کمیاب) جز یکی از بزرگترین گروه‌ها از طبقه ترکیبات مولتی‌فروئیک با ساختارهای پروسکایتی ( $\text{ABO}_3$ ) می باشند (۱۱،۱۲). امروزه فریت بیسموت ( $\text{BiFeO}_3$ ) به دلیل دمای نیل بالا ( $\text{K}643\text{TN}=\text{K}$ ) و دمای کوری بالا ( $\text{K}1103\text{TC}=\text{K}$ ) که کاربردهای دمای بالای این ماده را امکان پذیر می سازد در بین ترکیبات مولتی فروئیک مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند (۱۵،۱۳). فریت بیسموت دارای ساختار پروسکایتی رومبوهدرال با گروه فضایی  $R3C$  می باشد (۱۶،۱۷). این ترکیب به دلیل مومنتوم مغناطیسی  $8-10 \text{ emu/cm}^3$  و پلاریزاسیون اشباع  $90 \mu\text{c/cm}^2$  از لحاظ مغناطیسی یک پادفرومغناطیس ضعیف محسوب می شود. از طرف دیگر فریت بیسموت در زیر دمای نیل دارای ساختار اسپین چرخان با طول موج ۶۲ نانومتر می باشد که این موضوع منجر به صفر شدن مغناطیس کل در ساختار و در نتیجه ناکارآمدی این ترکیب در کاربردهای عملی می شود (۱۸). وجود ساختار اسپینی تلفیقی ماریچی آنتی فرومغناطیس از نوع G-Type Antiferromagnetic Spiral (G-Type Antiferromagnetic Spiral - SMSS) در فریت بیسموت بالک مانع از بروز خواص مغناطیسی در این ترکیبات می شوند (۱۹). علاوه بر این، BFO در حالت بالک یک ساختار اسپینی قوسی (Cycloidal) را نمایش می دهد و جهت گیری اسپینی آنتی-فرومغناطیس در (۱۱۱) که بر جهت قطبش فرو الکترونیک عمود می باشد را ترجیح می دهد (شکل ۱) (۲۰). از طرف دیگر BFO در حالت بالک دارای یک فاصله نواری مستقیم (Direct Band Gap) در طول موج ۴۴۲ نانومتر (2.81 eV) می باشد (۲۱،۲۸).

از این رو به منظور افزایش خاصیت مغناطیسی  $\text{BiFeO}_3$  تلاش‌های زیادی در جهت از بین بردن ساختار اسپین چرخان، تغییر در اندازه ذرات، شکل و پراکندگی و توزیع نانوذرات در مقایسه با همتای حجیم و توده ای صورت گرفته است که منجر به تغییرات مطلوب در خواص فیزیکی، شیمیایی، الکترونیکی، دی الکترونیکی، مغناطیسی و مگنتوالکترونیک می شود. یکی از بهترین روش ها و مسیرهای مؤثر، جانشانی فلزاتی همچون La، Ba، Pb، Sr و Ca در موقعیت A یا Ti، Cr و Mn در موقعیت B در ساختار  $\text{BiFeO}_3$  به منظور از بین بردن ساختار اسپین چرخان می باشد (۲۴،۲۲). به عنوان مثال در سال های اخیر جانشانی یون  $\text{Ba}^{+2}$  به جای  $\text{Bi}^{+3}$  منجر به افزایش حدود ۲۰-۱۵ درصدی در رفتار فرومغناطیسی این ترکیبات شده است (۲۵،۲۶). همچنین خواص مولتی فروئیک در ساختارهای فریت بیسموت جانشانی شده با کاتیون های فلزی در اندازه ذرات زیر ۶۲ نانومتر به دلیل تغییرات در SMSS افزایش می یابد (۲۷).

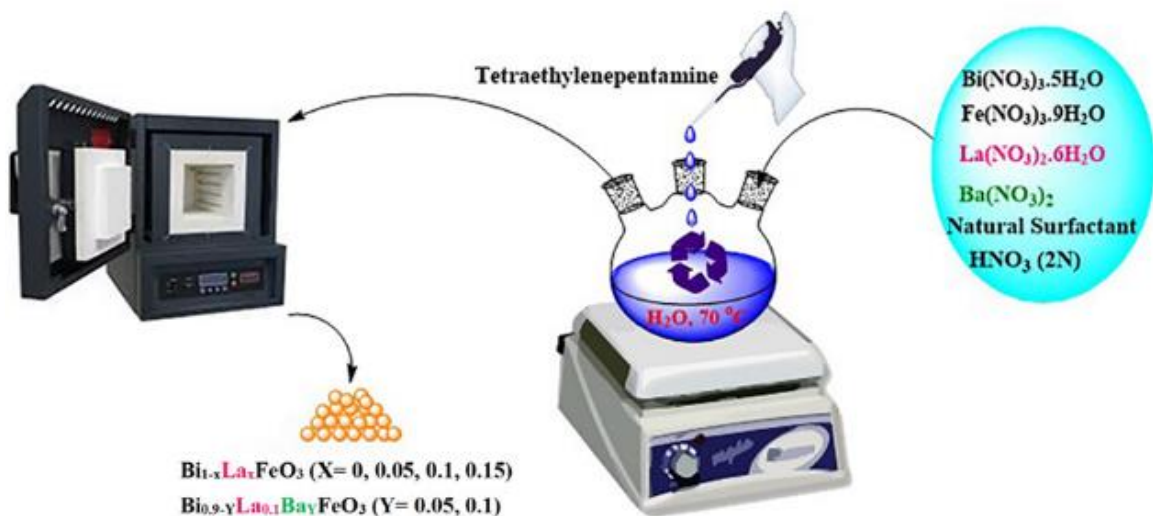
بنابراین در کار حاضر نانوذرات  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  و  $\text{Bi}_{0.9-y}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_y\text{FeO}_3$  با بکارگیری مقادیر مختلف جانشانی شده لاتانایوم و باریم به جای بیسموت به منظور بررسی تغییرات خواص مغناطیسی با استفاده از روش هم‌رسوبی در حضور فعال کننده های سطحی طبیعی گوناگون بر پایه شکر سنتز شدند. سپس خصوصیات ساختاری و مغناطیسی نانوذرات سنتزی و تأثیر فعال کننده های سطحی طبیعی در میزان کاهش اندازه نانوذرات و افزایش خصلت مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفتند.

## روش آزمایش

تمام مواد شیمیایی از شرکت های مواد شیمیایی مرک خریداری شدند. تجزیه و تحلیل ساختاری نانوذرات با دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) با مشخصات Bruker AXS d8-advance و تابش تک فام ( $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1.5418$ )) در دمای محیط انجام گرفت. به منظور تأیید ساختار نانو ذرات، آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه (FT-IR) با دستگاه Shimadzu FT-IR 8300 انجام گرفت. بررسی ریخت شناسی و اندازه نانوذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips XL-30ESEM (FE-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری EM208 Philips (TEM) صورت پذیرفت. توزیع اندازه ذرات (DLS) با دستگاه HORIBA-LB550 مورد بررسی قرار گرفت. همچنین بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات سنتزی در دمای محیط با بکارگیری دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی (Meghnatis Daghigh Kavir, Iran, VSM) انجام گرفت.

فرآیند کلی سنتز نانوذرات فریت بیسموت جانشانی شده با لاتانایوم و باریم در حضور فعال کننده های سطحی گوناگون و تترااتیلین پنتاآمین به عنوان باز با بکارگیری روش هم‌رسوبی در طرح ۱ نشان داده شده است.





طرح ۱- فرآیند سنتز نانوذرات فریت بیسموت جاننشانی شده با لانتانیم و باریم با بکارگیری روش همرسوبی در حضور فعال کننده های سطحی طبیعی گوناگون بر پایه شکر و باز تترا اتیلن پنتامین

می باشند. تمام پیکها با اندیس های میلر برچسب خورده و با داده های XRD با JCPD Card No.01-072-7678 قیاس شدند (۲۸). نتایج حاکی از آن است که نانوذرات  $\text{BiFeO}_3$  دارای ساختار کریستالی رومبوهدرال (R3C) می باشند. با افزایش غلظت لانتانیم و باریم جاننشانی شده در ساختار فریت بیسموت پیک غالب در  $2\theta = 32$  با صفحات (۱۰۴) و (۱۱۰) به سمت زوایای پایین تر جابه جا شده اند که این موضوع مؤید آن است که پارامترهای شبکه بر اساس قانون براگ در نمونه های سنتزی  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $X= 0, 0.05, 0.1, 0.15$ ) و  $\text{Bi}_{0.9-y}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_y\text{FeO}_3$  ( $Y= 0.05, 0.1$ ) (۲۹،۳۰) افزایش یافته اند. از طرف دیگر تمامی پیک های دو شاخه مانند [(۱۱۰) و (۱۰۴)]، [(۲۰۲) و (۱۱۶)]، [(۱۲۲) و پیک های سه شاخه [(۰۱۸) و (۲۱۴) و (۳۰۰)] در یک پیک ادغام می شوند که تأیید کننده یک تغییر فاز از ساختار رومبوهدرال به تتراگونال با جاننشانی لانتانیم و باریم به جای بیسموت در فریت بیسموت می باشد (۳۱). همچنین با استفاده از معادله شرر (Scherrer) اندازه بلورک سنتزی کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد قابل محاسبه می باشد.

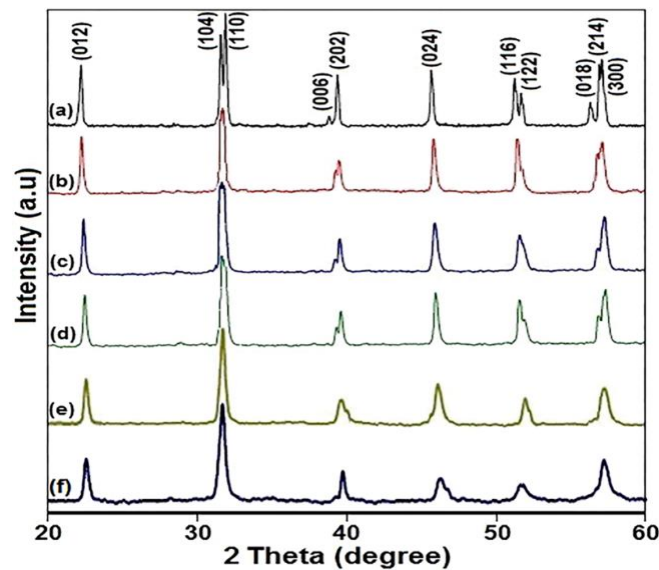
$$D = K\lambda / \beta \cos \theta$$

در این معادله K یک ثابت ( $K = 0.9$ ) برای (Cu K $\alpha$ )،  $\lambda$  طول موج پراش اشعه ایکس، D میانگین قطر نانوذرات در آنگستروم ( $A^\circ$ )،  $\beta$  پهنای خط پراش در نیمه بلندترین پیک و  $\theta$  زاویه پراش براگ (Bragg) می باشد (۳۲،۳۳). براساس معادله شرر اندازه ذرات  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  سنتزی در تطابق خوبی با آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و توزیع اندازه ذرات (DLS) می باشند.

در یک آزمایش کلی، مواد اولیه با خلوص بالا شامل  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  بر اساس استوکیومتری مناسب و  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $X= 0, 0.05, 0.1, 0.15$ ) و  $\text{Bi}_{0.9-y}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_y\text{FeO}_3$  ( $Y= 0.05, 0.1$ ) در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد در اسید نیتریک ۲ نرمال به مدت ۱ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفتند. سپس به محلول تهیه شده فوق ۰.۱ گرم فعال کننده سطحی طبیعی ساپونین (Saponin)، فعال کننده سطحی طبیعی بر پایه شکر و استخراج شده از درخت صدر، یا تریتون (Triton CG-100) یا کروسین (Crocin) یا N-کتیل-بتا-D-گلوکوزید اضافه شد. سپس تترا اتیلن پنتا آمین ۳ مولار قطره قطره اضافه شد تا هنگامی که PH به ۹.۵ برسد و در حالی که محلول تحت چرخش مکانیکی شدید قرار دارد. پس از ۳۰ دقیقه چرخش مکانیکی، نانوذرات سنتزی فریت بیسموت جاننشانی شده با باریم و لانتانیم سنتزی شدند و چندین بار با آب مقطر و اتانول شسته شدند و در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک شدند. نهایتاً نانوذرات سنتزی به مدت ۱ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به منظور تشکیل فازهای خالص کلسینه شدند.

### تجزیه و تحلیل ساختاری با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)

شکل ۱ پراش اشعه ایکس نانوذرات سنتزی  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ،  $\text{Bi}_{0.9-y}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_y\text{FeO}_3$  کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد را زمانی که از فعال کننده سطحی طبیعی کروسین استفاده می شود را نشان می دهد. براساس الگوهای پراش اشعه ایکس نانوذرات سنتزی کاملاً تک فاز و عاری از هرگونه فاز ناخالصی



شکل ۱- پراش اشعه ایکس نانوذرات

(a)  $\text{BiFeO}_3$ ، (b)  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ ، (c)  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ ، (d)  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ ، (f)  $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$   
(e)  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$

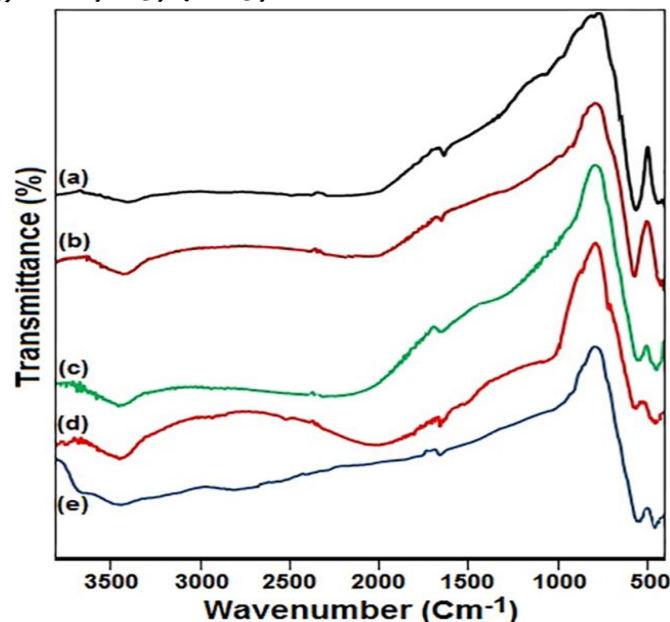
$3420\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاشات خمشی و کششی مولکول های آب

اختصاص دارد (۳۴،۲۵).

پیک های جذبی و ارتعاشات خمشی و کششی پیوندهای O-Fe-O و Fe-O در  $420\text{ cm}^{-1}$  و  $560\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شوند که از مشخصات گروه های  $\text{FeO}_6$  در سیستم های پروسکایتی می باشند (۳۶). علاوه بر این پیک های جذبی ارتعاشی Bi-O، Ba-O و La-O در ناحیه  $400-600\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده می باشند (۳۷). بنابراین پیوندهای اصلی ساختار پروسکایتی نانوذرات سنتزی با بکارگیری آنالیز FT-IR مورد تأیید قرار گرفتند.

### آنالیز نانوذرات با طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

طیف دو بعدی مادون قرمز تبدیل گسسته فوریه نانوذرات سنتزی  $\text{BiFeO}_3$ ،  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ ،  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ ،  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$  و  $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$  کلسینه شده در دمای  $600^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد در دامنه  $400-3800\text{ cm}^{-1}$  در شکل ۲ نشان داده شده است. همان گونه که از طیف های مادون قرمز مشاهده می گردد وجود پیک ها در ناحیه  $1630\text{ cm}^{-1}$



شکل ۲- طیف FT-IR برای نانوذرات  $\text{BiFeO}_3$  (a)

، (b)  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ ، (c)  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ ،

(d)  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$

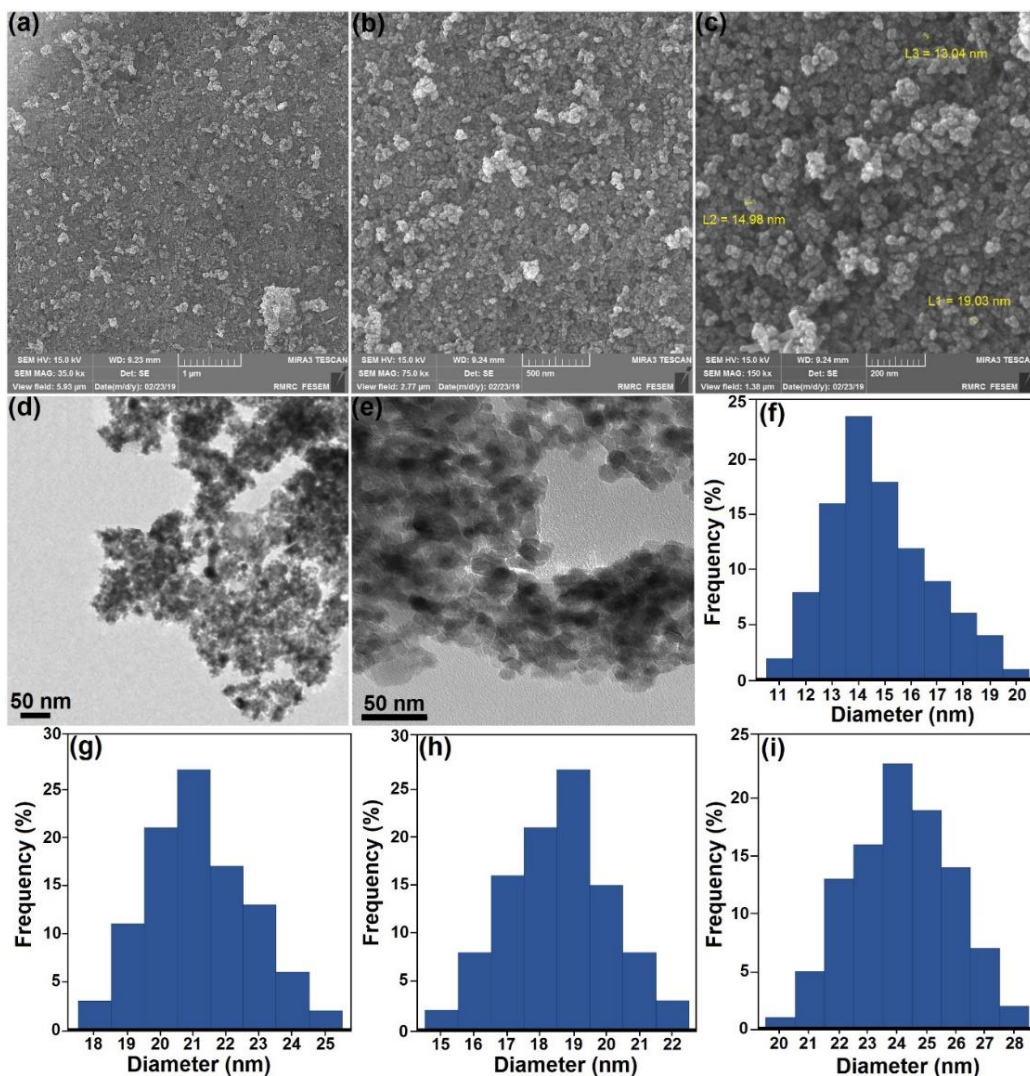
(e)  $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$



میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  در شکل شماره ۳ (d) و (e) مشخص می باشد این نانوذرات دارای مورفولوژی تقریباً کروی با قطر حدود ۱۵ نانومتر می باشند که تطابق عالی با تصاویر FE-SEM دارند. هم چنین نمودارهای توزیع اندازه ذرات  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  سنتزی در شکل شماره ۳ (f-i) نشان می دهند که میانگین اندازه ذرات  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  زمانی که از فعال کننده های سطحی کروسین، ساپونین، تریتون و N-اکتیل-بتا-D-گلوکوزید استفاده می شود به ترتیب برابر با ۱۴، ۲۱، ۱۹ و ۲۴ نانومتر می باشد. بنابراین با توجه به نتایج توزیع اندازه ذرات، مناسب ترین فعال کننده سطحی به منظور سنتز نانوذرات  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  کروسین می باشد که بکارگیری آن در مراحل سنتزی منجر به کاهش جدی در اندازه ذرات در مقایسه با فعال کننده های سطحی دیگر می شود.

### آنالیز نانوذرات سنتزی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و توزیع اندازه ذرات (DLS)

میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) به منظور بررسی مورفولوژی و تعیین اندازه ذرات سنتزی مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۳ تصاویر نانوذرات  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  با بزرگ نمایی های مختلف تهیه شده به روش همرسوبی و کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد در حضور فعال کننده سطحی کروسین را نشان می دهد. تصاویر a-c یک نواختی و یک دست بودن نانوذرات با مورفولوژی تقریباً کروی را نشان می دهد که خود مؤید خلوص نانوذرات سنتزی می باشد. از سوی دیگر شکل شماره ۳ (c) با بزرگ نمایی بالا به خوبی اندازه نانوذرات سنتزی  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  را به تصویر کشیده است. همانگونه که از تصاویر



شکل ۳- (a)، (b)، (c) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی مختلف برای نانوذرات سنتزی  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  با بکارگیری کروسین به عنوان فعالکننده سطحی؛ (d) و (e) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری این نانوذرات و توزیع اندازه ذرات  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  سنتزی با بکارگیری فعال کننده های سطحی (f) کروسین، (g) ساپونین، (h) تریتون (CG-100) و (i) N-اکتیل-بتا-D-گلوکوزید

## آنالیز نانوذرات با مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM)

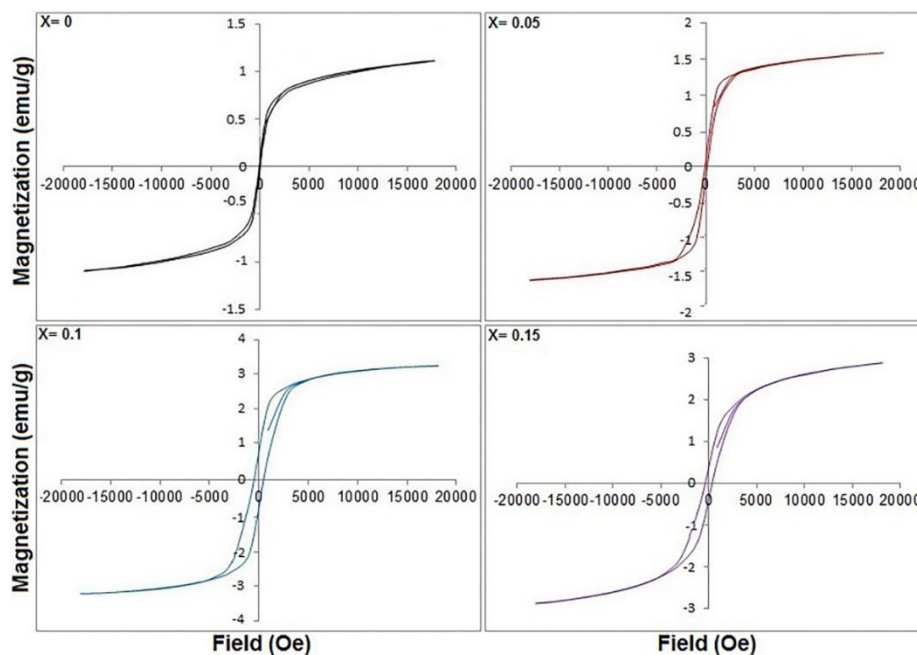
به منظور افزایش خواص مغناطیسی در فریت بیسموت، جانشانی لاتانیوم با بیسموت در مقادیر استوکیومتری (X= 0, 0.05, 0.1, 0.15) انجام گرفت و خواص مغناطیسی نمونه های سنتزی با مغناطیس سنج نمونه مرتعش مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که از شکل ۴ مشاهده می شود با جانشانی لاتانیوم به جای بیسموت خواص مغناطیسی در تمام نمونه ها نسبت به فریت بیسموت خالص افزایش می یابد و زمانی که مقدار لاتانیوم جانشانی شده از لحاظ استوکیومتری برابر با X=0.1 باشد ماکسیمم مقدار خاصیت مغناطیسی مشاهده می شود (3.21 emu/g) که این پدیده به خاطر جانشانی لاتانیوم و از بین رفتن اسپین چرخان می باشد. خاصیت مغناطیسی نانوذرات با جانشانی بیشتر لاتانیوم (X=0.15) به جای بیسموت کاهش می یابد (2.94 emu/g) که به دلیل تبدیل شدن نانوذرات به آنتی فرومغناطیس خطی می باشد. بنابراین نانوذرات  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{FeO}_3$  که در حضور فعال کننده ی سطحی کروسیل سنتز شده اند بهترین خواص مغناطیسی را نشان می دهند.

پس از بهینه سازی مقدار لاتانیوم در فریت بیسموت، تأثیر جانشانی همزمان لاتانیوم (X=0.1) و باریم (Y=0.05, 0.1) در فریت بیسموت مورد بررسی قرار گرفت و نتایج تغییرات خواص مغناطیسی با بکارگیری مغناطیس سنج نمونه مرتعش ارزیابی شدند. همان گونه که از شکل ۵ مشخص می باشد با افزایش همزمان مقادیر لاتانیوم (X=0.1) و باریم (Y=0.05, 0.1) خاصیت مغناطیسی نسبت به فریت بیسموت افزایش می یابد اما نسبت به فریت بیسموت جانشانی شده با لاتانیوم (X=0.1) خاصیت مغناطیسی کاهش می یابد. جانشینی لاتانیوم در فریت بیسموت باعث از بین بردن ساختار اسپین چرخان، تغییر در اندازه

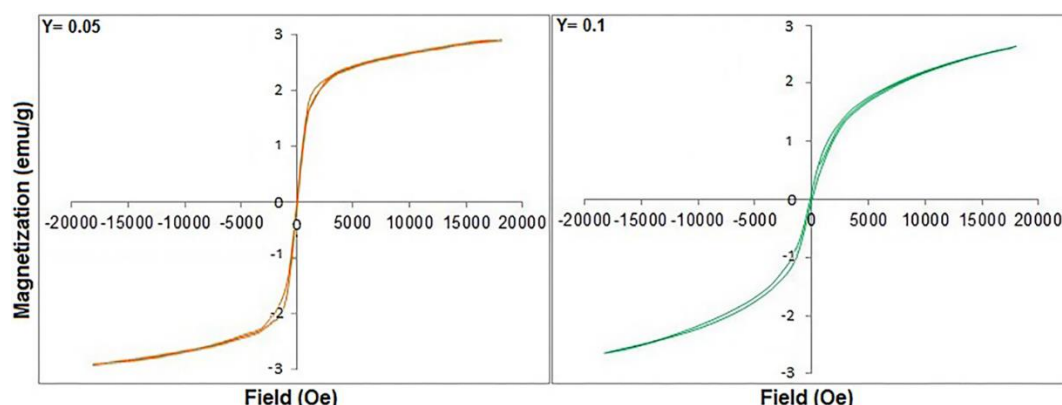
ذرات، شکل و پراکندگی و توزیع نانوذرات شده و منجر به تغییرات مطلوب مغناطیسی می شود از این رو با جانشانی لاتانیوم و باریم، خصلت مغناطیسی نسبت به فریت بیسموت افزایش می یابد.

### نتیجه گیری

در این مقاله نانوذرات  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  و  $\text{Bi}_{0.9-y}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_y\text{FeO}_3$  با بکارگیری روش همرسوبی به منظور بررسی اندازه ذرات و خصلت مغناطیسی در حضور فعال کننده های سطحی طبیعی بر پایه شکر سنتز شدند و خصوصیات ساختاری و مغناطیسی با استفاده از تکنیک های XRD, FT-IR, FE-SEM, TEM, DLS و VSM مورد بررسی قرار گرفتند. پراش اشعه ایکس مؤید تغییر فاز از رومبوهدرال به تراگونال با جانشانی لاتانیوم و باریم در فریت بیسموت و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه تأیید کننده ی وجود پیوندهای اصلی ساختار پروسکایتی در نانوذرات سنتزی می باشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و روبشی مورفولوژی تقریباً کروی و یکنواخت با قطر حدود ۱۵ نانومتر را برای نانوذرات  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  نشان می دهد که با نتایج DLS مطابقت عالی دارد. همچنین عملکرد فعال کننده های سطحی طبیعی گوناگون بر پایه شکر همچون ساپونین، تریتون، کروسیل و N-کتیل-بتا-D-گلوکوزید در میزان کاهش اندازه ذرات  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  و افزایش خاصیت مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفت که بهترین نتایج هنگام به کارگیری فعال کننده ی سطحی کروسیل و تتراتیلن پنتاآمین به عنوان باز مشاهده گردید.



شکل ۴- نتایج مغناطیس سنج ارتعاشی در نانوذرات سنتزی  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  (X= 0, 0.05, 0.1, 0.15)



شکل ۵- نتایج مغناطیس سنج ارتعاشی در نانوذرات سنتزی  $\text{Bi}_{0.9-y}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_y\text{FeO}_3$  ( $Y=0.05, 0.1$ ).

بررسی و تحقیقات و نگارش نهایی: محمدحسین فرقدین.  
 بررسی و تحقیقات، نگارش و بازبینی: رضا درخشنده حقیقی.  
 بازبینی و روش شناسی: نوید حسین آبادی.  
 بازبینی و روش شناسی: اسماعیل جعفری.

#### تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

#### References:

1. Daniel, Marie-Christine, and Didier Astruc. "Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology." *Chemical reviews* 104.1 (2004): 293-346.
2. Burda, Clemens, et al. "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes." *Chemical reviews* 105.4 (2005): 1025-1102.
3. Löwen, Hartmut. "Colloidal dispersions in external fields: recent developments." *Journal of Physics: Condensed Matter* 20.40 (2008): 404201.
4. Kazemnejadi, Milad, et al. "Imidazolium chloride-Co (iii) complex immobilized on  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$  as a highly active bifunctional nanocatalyst for the copper-, phosphine-,

#### ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

#### حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

#### مشارکت نویسندگان

and base-free Heck and Sonogashira reactions." *Green Chemistry* 21.7 (2019): 1718-1734.

5. Fernandez-Garcia, M., et al. "Nanostructured oxides in chemistry: characterization and properties." *Chemical reviews* 104.9 (2004): 4063-4104.

6. Esmaeilpour, Mohsen, Alireza Sardarian, and Jaber Javidi. "Dendrimer-encapsulated Pd (0) nanoparticles immobilized on nanosilica as a highly active and recyclable catalyst for the copper- and phosphine-free Sonogashira-Hagihara coupling reactions in water." *Catalysis Science & Technology* 6.11 (2016): 4005-4019.

7. 정유진. The mechanism of catalyzing reduction of 4-nitrophenol by quasimetallic nanoparticles and the critical function of  $\text{NaBH}_4$ . Diss. 서울대학교 대학원, 2015.

- 8.Khomskii, Daniel. "Trend: Classifying multiferroics: Mechanisms and effects." *Physics* 2 (2009): 20.
- 9.Hu, Jia-Mian, et al. "High-density magnetoresistive random access memory operating at ultralow voltage at room temperature." *Nature communications* 2.1 (2011): 1-8.
- 10.Ahmed, M. A., et al. "Size confinement and magnetization improvement by La<sup>3+</sup> doping in BiFeO<sub>3</sub> quantum dots." *Solid state sciences* 20 (2013): 23-28.
- 11.Gholam, Turghunjan, et al. "Local electronic structure analysis of Zn-doped BiFeO<sub>3</sub> powders by X-ray absorption fine structure spectroscopy." *Journal of Alloys and Compounds* 710 (2017): 843-849.
- 12.Kumar, Amit, et al. "Magnetic, ferroelectric, and magnetodielectric properties of BiFeO<sub>3</sub> ceramic co-doped with Eu and Gd." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 124 (2019): 19-23.
- 13.Dong, Shuai, et al. "Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology." *Advances in Physics* 64.5-6 (2015): 519-626.
- 14.Fan, Pengyuan, et al. "Large electric-field-induced strain in B-site complex-ion (Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)<sup>4+</sup>-doped Bi<sub>1/2</sub>(Na<sub>0.82</sub>K<sub>0.12</sub>)<sup>1/2</sup>TiO<sub>3</sub> lead-free iezoceramics" *Ceramics International* 44.3 (2018): 3211-3217.
- 15.Pradhan, S. K., and B. K. Roul. "Electrical behavior of high resistivity Ce-doped BiFeO<sub>3</sub> multiferroic." *Physica B: Condensed Matter* 407.13 (2012): 2527-2532.
- 16.Pedro-García, F., et al. "Mechanically assisted synthesis of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>: Effect of synthesis parameters." *Journal of Alloys and Compounds* 711 (2017): 77-84.
- 17.Kumar, M. Mahesh, et al. "Ferroelectricity in a pure BiFeO<sub>3</sub> ceramic." *Applied Physics Letters* 76.19 (2000): 2764-2766.
- 18.Simões, Alexandre Zirpoli, Filiberto Gonzalez Garcia, and Carla dos Santos Riccardi. "Rietveld analysis and electrical properties of lanthanum doped BiFeO<sub>3</sub> ceramics." *Materials Chemistry and Physics* 116.2-3 (2009): 305-309.
- 19.Zhang, Jing, et al. "Structural evolution and magnetization enhancement of Bi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74.6 (2013): 849-853.
- 20.Ederer, Claude, and Nicola A. Spaldin. "Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite." *Physical Review B* 71.6 (2005): 060401.
- 21.Kumar, Amit, et al. "Linear and nonlinear optical properties of BiFeO<sub>3</sub>." *Applied Physics Letters* 92.12 (2008): 121915.
- 22.Anwar, Armin, M. A. Basith, and Shamima Choudhury. "From bulk to nano: A comparative investigation of structural, ferroelectric and magnetic properties of Sm and Ti co-doped BiFeO<sub>3</sub> multiferroics." *Materials Research Bulletin* 111 (2019): 93-101.
- 23.Qian, F. Z., et al. "Multiferroic properties of Bi<sub>0.8</sub>Dy<sub>0.2-x</sub>LaxFeO<sub>3</sub> nanoparticles" *Journal of Physics D: Applied Physics* 43.2 (2009): 025403.
- 24.Wu, Yu-Jie, et al. "Phase evolution and magnetic property of Bi<sub>1-x</sub>HoxFeO<sub>3</sub> powders" *Solid state communications* 151.24 (2011): 1936 - 1940.
- 25.Bhushan, B., et al. "Enhancing the magnetic characteristics of BiFeO<sub>3</sub>



- nanoparticles by Ca, Ba co-doping." *Materials Chemistry and Physics* 135.1 (2012): 144-149.
26. Rout, Jyoshna, and R. N. P. Choudhary. "Structural transformation and multiferroic properties of Ba-Mn co-doped BiFeO<sub>3</sub>." *Physics Letters A* 380.1-2 (2016): 288-292.
27. Hu, Gengxiang, Xun Cai, and Yonghua Rong. *Structure*. De Gruyter, 2021.
28. Shami, M. Yasin, M. S. Awan, and M. Anisur-Rehman. "Phase pure synthesis of BiFeO<sub>3</sub> nanopowders using diverse precursor via co-precipitation method." *Journal of Alloys and Compounds* 509.41 (2011): 10139-10144.
29. Mishra, R. K., et al. "Dipolar and magnetic ordering in Nd-modified BiFeO<sub>3</sub> nanoceramics." *Journal of magnetism and magnetic materials* 320.21 (2008): 2602-2607.
30. Shannon, Robert D. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides." *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography* 32.5 (1976): 751-767.
31. García-Zaldívar, Osmany, et al. "BiFeO<sub>3</sub> codoping with Ba, La and Ti: Magnetic and structural studies." *Journal of Advanced Dielectrics* 5.04 (2015): 1550034.
32. Esmailpour, Mohsen, et al. "Facile synthesis of 1-and 5-substituted 1H-tetrazoles catalyzed by recyclable ligand complex of copper (II) supported on superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 393 (2014): 18-29.
33. Sardarian, Ali Reza, Milad Kazemnejadi, and Mohsen Esmailpour. "Bis-salophen palladium complex immobilized on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles as a highly active and durable phosphine-free catalyst for Heck and copper-free Sonogashira coupling reactions." *Dalton Transactions* 48.9 (2019): 3132-3145.
34. Esmailpour, Mohsen, Ali Reza Sardarian, and Habib Firouzabadi. "Dendrimer-encapsulated Cu (II) nanoparticles immobilized on superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles as a novel recyclable catalyst for N-arylation of 5-substituted 1H-tetrazoles." *Applied Organometallic Chemistry* 32.4 (2018): e4300.
35. Sardarian, Ali Reza, Hassan Eslahi, and Mohsen Esmailpour. "Green, cost-effective and efficient procedure for Heck and Sonogashira coupling reactions using palladium nanoparticles supported on functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> by polyvinyl alcohol as a highly active, durable and reusable catalyst." *Applied Organometallic Chemistry* 33.7 (2019): e4856.
36. Mohamed, S. H. "SnO<sub>2</sub> dendrites-nanowires for optoelectronic and gas sensing applications." *Journal of Alloys and Compounds* 510.1 (2012): 119-124.
37. Usharani, Nandhini J., and S. S. Bhattacharya. "Effect of defect states in the optical and magnetic properties of nanocrystalline NiO synthesised in a single step by an aerosol process." *Ceramics International* 46.5 (2020): 5671-5680.
۳۸. مریم ناصری پور؛ آزاده اعظمی؛ احمد حسن پور " رشد و بررسی خواص مغناطیسی و نوری نانوساختارهای هسته-پوسته مگنتیت (@اکسیدمس" فصلنامه علمی - پژوهشی مواد نوین، دوره ۹، شماره ۳۴، زمستان ۱۳۹۷، صفحه ۱۵۵-۱۶۴.



