

## ساخت ترکیب $La_{x-y}Ca_yMnO_{z-\delta}$ به روش آلیاژسازی مکانیکی

ابارشی، شهناز؛ تجبر، ناصر

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد

### چکیده

منگنیت‌ها یک زیر شاخه جدید از فیزیک ماده چگال با کاربردهای فراوان است. در این تحقیق ترکیب منگنیت لاتانیم آلاییده با کلسیم،  $La_{x-y}Ca_yMnO_{z-\delta}$ ، با یک آسیای گلوله‌ای پرانرژی ساخته شد. برای ساخت این منگنیت،  $Mn_2O_3$ ،  $La_2O_3$  و CaO به عنوان مواد اولیه، با نسبت استوکیومتری، با هم مخلوط شدند. فرآیند آلیاژسازی مکانیکی در دمای اتاق، در یک دستگاه آسیای SPEX 8000 به همراه ظرف و گلوله‌های فولادی، انجام شد. طرح‌های پراش XRD برای تشخیص تسکیل فاز به عنوان تابعی از زمان آسیاکاری، استفاده شده است. نتایج نشان داد که بعد از ۶ ساعت آسیاکاری با استفاده از نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۱۰، یک ترکیب پودری با ساختار اورتورومبیک (S.G. Pbnm) بدست می‌آید.

### مقدمه

منگنیت‌ها با ساختار بلوری پروسکایت دسته‌ای از اکسیدهای منگنز با فرمول شیمیایی  $REMO_3$  هستند که در آن RE یک عنصر سه ظرفیتی خاکی نادر مانند La، Pr، Y و Nd است. نانو مواد منگنیت مانند  $LaMnO_3$  به دلیل کاربردهای فراوان، اخیراً موضوع مورد علاقه تحقیقات بسیاری بوده‌اند. نانو بلورها اغلب خصوصیت‌های متفاوتی نسبت به نمونه‌های کپه‌ای، از خود نشان می‌دهند. به عبارت دیگر این دسته از مواد پتانسیل بالایی برای استفاده در گستره وسیعی از کاربردها، مانند سنسورها، آهنرباهای دائمی، کاتالیزورها، رنگدانه‌ها، و ... دارند [۱، ۲]. اخیراً توجه این تحقیقات به سمت ویژگی‌های مغناطیسی و الکتریکی این مواد معطوف شده، و بررسی‌های وسیعی روی مغناطومقاومت بزرگ (GMR) [۳] و امکان استفاده از این مواد به عنوان الکتروود در سلول‌های سوختی اکسید- جامد [۴]، انجام شده است. همه این منگنیت‌ها خصوصیات مغناطیسی و رسانندگی خوبی دارند، مخصوصاً اگر RE به طور مختصری با یک اتم قلیایی خاکی، با نسبت یونی مشابه و عدد اکسایش متفاوت، در جایگاه‌های A (گوشه‌های یاخته یک‌گانه)، جانشانی شود، این مواد قابلیت تشکیل تهی‌جاها را خواهند داشت که به همراه نقص‌های ذاتی و خارجی، با تولید میدان مغناطیسی، باعث افزایش پراکندگی الکترونی و یونی خواهند شد. به علت تشکیل نقص و پراکندگی الکترونی- یونی، رابطه نزدیکی بین ساختار بلوری و ویژگی‌های مغناطیسی و الکتریکی وجود دارد، که به سبب آن این مواد در ابزارهای الکترونیکی و میکروالکترونیک استفاده می‌شوند [۵].

برای ساخت منگنیت‌های آلاییده روش‌های مختلفی، مانند برهم‌کنش حالت جامد [۶]، سل- ژل [۷]، روش‌های هم‌رسوبی [۸]، نهشتن لایه نازک [۹] و رشد تک بلور [۱۰] توسعه داده شده است. هرچند که این روش‌ها معمولاً، به دلیل هزینه بالا و بازدهی کم، برای کارهای تحقیقاتی استفاده می‌شود.

فرآیند مکانوشیمیایی (MCP) به عنوان یک روش مؤثر، مقرون به صرفه و ساده برای تولید نانومواد معرفی شده است. این فرآیند بر اساس برهم‌کنش‌های شیمیایی به طور مکانیکی، توسط آسیای گلوله‌ای پرانرژی، پایه‌ریزی شده و برای تولید اکسیدهای مختلف بکاررفته است [۱۱].

اخیراً کارایی تکنیک آسیای گلوله‌ای پرانرژی برای سنتز مکانیکی منگنیت‌های نانوساختار  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ، با فعال-سازی ترکیب‌های کلریدی و اکسیدی، اثبات شده‌است [۲]. Muroi و همکارانش سنتز  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  را با استفاده از  $CaO$ ،  $La_2O_3$  و مخلوط  $MnO_2$  و  $Mn_2O_3$  به عنوان مواد اولیه، در مدت زمان آسیاکاری ثابت (۳۰۰ دقیقه) با یک SPEX 8000 گزارش کرده‌اند [۱۲]. Zhang و همکارانش گونه پروسکایت  $LaMnO_3$  را در دمای اتاق و آسیاکاری مخلوط پودرهای  $Mn_2O_3$  و  $La_2O_3$  با استفاده از یک آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای، سنتز کردند [۱]. هدف اصلی این تحقیق سنتز  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  با استفاده از  $Mn_2O_3$ ،  $La_2O_3$  و  $CaO$  به عنوان مواد اولیه، با آسیای گلوله‌ای پرانرژی SPEX 8000 است.

### مراحل آزمایش

در این تحقیق برای ساخت نمونه کپه‌ای منگنیت LCMO ( $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ )، از اکسید منگنز III ( $Mn_2O_3$ ) به عنوان ماده اولیه استفاده شد. برای تهیه  $Mn_2O_3$  پودر  $MnO_2$  (Merck, >90%) را به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $650^\circ C$  در مجاورت هوا گرمادهی می‌کنیم، و بعد از ۱۲ ساعت اجازه می‌دهیم به آرامی خنک شود. پودرهای  $La_2O_3$  (Merck, 99.5%)،  $CaO$  (Merck, 99.7%)، و  $Mn_2O_3$  با نسبت استوکیومتری متناسب با رابطه (۱)، با هم مخلوط شدند.



از آنجا که اکسید لانتانیم در مجاورت هوا با جذب بخار آب تبدیل به  $La(OH)_3$  می‌شود، قبل از توزین این پودر، باید آن را خشک کرد. به این منظور اکسید لانتانیم را به مدت ۳ ساعت در مجاورت هوا در دمای  $750^\circ C$  گرمادهی می‌کنیم. ۱۰ گرم از پودر مخلوط اکسیدهای اولیه، همراه با گلوله‌های فولادی به قطر ۱۱mm درون ظرف آسیاب فولادی (تقریباً با حجم  $52cm^3$ )، در دمای اتاق و مجاورت هوا با استفاده از آسیاب SPEX 8000 مخلوط شدند. نسبت وزنی پودر به گلوله ۱:۱۰ در نظر گرفته شد. از آنجا که در حین آسیاکاری ظرف بسیار گرم می‌شد، آزمایش با یک دوره تناوب ۳۰ دقیقه آسیا و ۱۰ دقیقه استراحت، برای مدت ۸-۰ ساعت انجام شد.

برای تحلیل تبدیل فازی در طول فرآیند آسیاکاری از پراش پرتو X (XRD) استفاده شد. طرح‌های پراش از نمونه‌ها در زمان‌های آسیاکاری متفاوت، در دمای اتاق با پراش‌سنج پرتو X با قدرت تفکیک ۰.۱ درجه و تابش  $Mo - K\alpha$  ( $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ ) تهیه شد. این طرح‌ها در یک بازه  $2\theta = 5 - 50^\circ$  با سرعت ۰.۵ درجه بر دقیقه رسم شد.

برای به دست آوردن پارامترهای شبکه بلوری، از نرم افزار Celref استفاده شد. ورودی این نرم افزار، مکان قله‌های پراش است، که پس از انتخاب گروه فضایی مناسب، پارامترهای شبکه بلوری براساس کمترین انحراف معیار ممکن، محاسبه می‌شود.

### بحث و برداشت

طرح‌های پراش برای زمان‌های آسیاکاری مختلف، در بازه ۸-۰ ساعت در شکل ۱ آورده شده است. همانطور که انتظار داریم، طرح مخلوط پودرها در ابتدا، یعنی قبل از آسیاکاری، فقط دارای قله‌های تیز، مطابق با اکسیدهای اولیه است. شدت این قله‌ها بتدریج با افزایش زمان آسیاکاری، کاهش می‌یابد. یک قله جدید از  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  در نزدیکی  $2\theta = 15^\circ$  در طرح پراش مخلوط پودرها بعد از ۵ ساعت آسیاکاری مشاهده می‌شود، و شدت آن با افزایش زمان آسیاکاری، افزایش می‌یابد. در طول همین زمان، قله‌های مربوط به اکسیدهای اولیه نیز از بین می‌روند. در طرح پراش

نمونه آسیا شده برای ۶ ساعت تقریباً هیچ قله‌ای از اکسیدهای اولیه مشاهده نمی‌شود. با افزایش زمان آسیاکاری، بیش از ۵ ساعت، درصد تشکیل فاز جدید بیشتر شده و در نتیجه شدت پیک‌ها نیز افزایش می‌یابد، همچنین پهنای قله‌ها نیز، به دلیل کوچک شدن ذرات، بیشتر می‌شود. از مقایسه طرح‌های پراش با موارد گزارش شده، نتیجه می‌گیریم که ترکیب  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  به خوبی بعد از ۸ ساعت آسیاکاری تشکیل شده است.

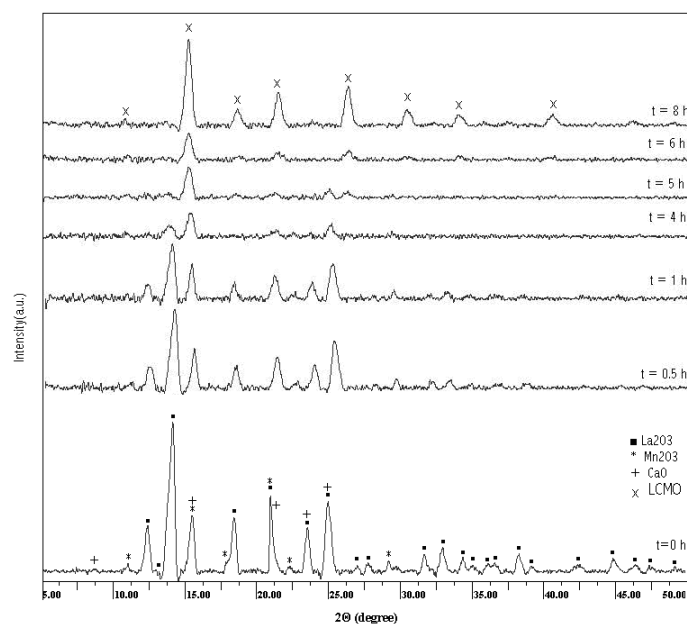
ساختار منگنات‌های لانتانیم، هنگامی که به روش‌های محلول شیمیایی مانند سل-ژل، ژل پلیمری و ... سنتز می‌شوند، از نوع پروسکایت است، ولی ساختار این ترکیب‌ها با تغییر فاکتور انحراف می‌تواند تغییر کند. از آنجا که عمل خردکردن و آسیا یک فرآیند نامتعادل است، ساختار ترکیب‌های تشکیل شده به روش آسیاکاری ممکن است با ترکیب‌های دیگر متفاوت باشد. قله‌های پراش پهنای زیادی دارند که ناشی از اندازه ریز ذرات است، و در نتیجه نمی‌توان فازهای مختلف را به‌طور دقیق تشخیص داد. داده‌های بدست آمده از نرم‌افزار Celref در جدول ۱ خلاصه شده است. براساس این داده‌ها ترکیب مورد نظر دارای ساختار بلوری تک‌میل (اورتورومبیک) با گروه فضایی Pbnm است. این داده‌ها در توافق خوبی با گزارش‌های دیگر است [۱۳].

#### جمع بندی

به طور خلاصه موفق شدیم ترکیب  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  را به روش آلیاژسازی مکانیکی سنتز کنیم. بعد از ۶ ساعت آسیاکاری مواد اولیه، در دستگاه آسیای پراثرژی، با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰:۱، ساختار اورتورومبیک برای محصول نهایی بدست آمد. با افزایش زمان آسیاکاری شدت و پهنای قله‌ها افزایش می‌یابد که به ترتیب ناشی از افزایش درصد فاز جدید و کاهش اندازه ذرات است.

جدول ۱ پارامترهای شبکه و مینیمم انحراف معیار برنامه.

انحراف معیار	c(Å)	b(Å)	a(Å)
۰٫۱۰۱۰۸	۷٫۶۷۳۴	۵٫۴۴۸۸	۵٫۳۶۸



شکل ۱ طرح پراش پودری مخلوط اکسیدهای آسیا شده برای زمان‌های مختلف.

## مرجع‌ها

- [۱] Q. Zhang, F. Saito, J. Alloys Compd. 297 (2000) 99–103.
- [۲] M. Muroi, R. Street, P.G. McCormick, J. Appl. Phys. 87 (1999) 3424.
- [۳] J.L. Cohn, M. Peterca, J.J. Neumeier, J. Appl. Phys. 97 (2005) 34102.
- [۴] M. Muroi, P.G. McCormick, R. Street, Rev. Adv. Mater. Sci. 5 (2003) 76–81.
- [۵] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen, Science 264 (1994) 413.
- [۶] F. Padella, C. Alvani, A. Barbera, G. Nenas, R. Liberatore, F. Varsano, Mater. Chem. Phys. 90 (2005) 172–177.
- [۷] H. Taguchi, D. Matsuda, M. Nagano, K. Tanihata, Y. Miyamoto, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 201.
- [۸] R.D. Sanchez, J. Rivas, C. Vazquez-Vazquez, A. Lopez-Quintela, M.T. Causa, M. Tovar, S. Oseroff, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 134.
- [۹] V.M. Browning, R.M. Stroud, W.W. Fuller-Mora, et al., J. Appl. Phys. 83 (1998) 7070.
- [۱۰] A. Asamitsu, Y. Murimoto, R. Kumai, Y. Tomioka, Y. Tokura, Phys. Rev. B 54 (1996) 1716.
- [۱۱] E. Gaffet, F. Bernard, et al., J. Mater. Chem. 9 (1999) 305–309.
- [۱۲] M. Muroi, R. Street, P.G. McCormick, J. Solid State Chem. 152 (2000) 503–510.
- [۱۳] A.M. Bolarín, F. Sánchez, S. Palomares, J.A. Aguilar, G. Torres-Villaseñor, J. Alloys Compd. 436 (2007) 335–340.