

مطالعه خواص ساختاری و مغناطوترابری نانوذرات پروسکایت $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$

تهیه شده به روش فعال سازی مکانیکی

نعمتی فر، هادی؛ تجبر، ناصر؛ بهدانی، محمد؛ طباطبایی یزدی، شکوفه

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

در این پژوهش، منگنایت لانتانیم $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ به روش فعال سازی مکانیکی تهیه شد و خواص ساختاری و مغناطوترابری آن در بازه دمایی 77 تا 300 کلوین و در میدان مغناطیسی خارجی تا 1.5 تسلا مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات ساختاری نشان داد که ساختار بلوری این ترکیب در دمای اتاق راستگوشی با گروه فضایی $Pnma$ است که بعد از 12 ساعت آسیکاری در آسیای گلوله‌ای ارتعاشی SPEX 8000 شکل می‌گیرد. نتایج نشان داد که با افزایش دما مقاومت الکتریکی ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد و دارای یک گذار فلز-عایق در این بازه دمایی است. با اعمال میدان مغناطیسی، مقاومت کاهش می‌یابد که ناشی از کاهش پراکندگی اسپینی است.

Magnetotransport properties of nanocrystalline $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ perovskites prepared via mechanical activation method

Nematifar, Hadi; Tajabor, Nasser; Behdani, Mohammad; Tabatabai Yazdi, Shekoofeh

Department of Physics, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

Abstract

In this work, the structural and magnetotransport properties of $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ nanoparticles, prepared by mechanical activation method, were investigated in the temperature range of 77-300 K and under magnetic fields up to 1.5 T. The structural studies show that after 12 h of milling process using a SPEX 8000 mixer/mill at room temperature, the crystallite powder of the compound is formed with the orthorhombic structure (S.G. $Pnma$) at room temperature. The results show that as temperature increases, the resistivity increases initially and then decreases, revealing a metal-insulator transition. The magnetic field application causes the resistivity to decrease due to spin scattering being reduced.

PACS No. (75,61)

میانای رسانای فرومغناطیس‌اند. خواص ترابری و مغناطیسی آنها

بر پایه برهم‌کنش تبدالی دوگانه (DE) بین یون‌های Mn^{3+} و Mn^{4+} توضیح داده می‌شود [4].

یکی از ویژگی‌های مهم منگنایت‌ها، مغناطومقاومت آنهاست. مغناطومقاومت به صورت تغییر مقاومت الکتریکی ماده در حضور میدان مغناطیسی خارجی تعریف می‌شود:

$$MR = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_H - R_0}{R_0} \quad (1)$$

مقدمه

خانواده منگنایت‌های $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ با ساختار پروسکایت که R یک عنصر خاکی نادر سه‌ظرفیتی (La, Pr, Nd ...) و A یک عنصر قلیایی خاکی دو ظرفیتی (Ca, Sr, Ba ...) است، به خاطر کاربردهای بالقوه‌ای که از جمله از مغناطومقاومت ابرغول‌آسا (CMR) در ناحیه دمای گذار آنها ناشی می‌شود [1-3]، بسیار مورد توجه‌اند. تحقیقات نشان داده‌اند که ترکیبات دو انتهای سری (1 و $x \approx 0$) معمولاً عایق پادفرومغناطیس و ترکیب‌های

ضخامت حدود ۲ mm (که با فشار ۴ kbar تهیه شدند اندازه-گیری شد).

نتایج و بحث

طرح پراش نمونه در زمان‌های مختلف آسیاکاری (شکل 1) نشان می‌دهد که پس از 12 ساعت آسیاکاری قله‌های وابسته به اکسیدهای اولیه از بین رفته و ترکیب $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ تشکیل شده است. با افزایش زمان آسیاکاری به بیش از 12 ساعت، درصد تشکیل فاز جدید بیشتر شده و در نتیجه شدت قله‌ها افزایش می‌یابد، همچنین پهنای قله‌ها به دلیل کوچکتر شدن ذرات، بیشتر خواهد شد. تحلیل طرح پراش ماده پس از 12 ساعت آسیاکاری (شکل 2) نشان می‌دهد که در دمای اتاق نمونه در اصل شامل ترکیب $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ با ساختار بلوری راستگوشی با گروه فضائی Pnma ($a = 5,44994 \text{ \AA}$ ، $b = 7,79103 \text{ \AA}$ و $c = 5,39534 \text{ \AA}$) و مقدار کمی ناخالصی‌های متداول Mn ، Bi_2O_3 و La_2O_3 [5-6] است. تصویر TEM نمونه در شکل ۳ آورده شده است. دیده می‌شود که نمونه از ذرات تقریباً کروی با اندازه متوسط ۲۸ nm تشکیل شده است (قابل مقایسه با ۳۰ nm به دست آمده از رابطه شرر و طرح‌های XRD).

وابستگی دمایی مقاومت در نبود و حضور میدان مغناطیسی 1,5 T در شکل 4 آورده شده است. گذار فلز-عایق برای این

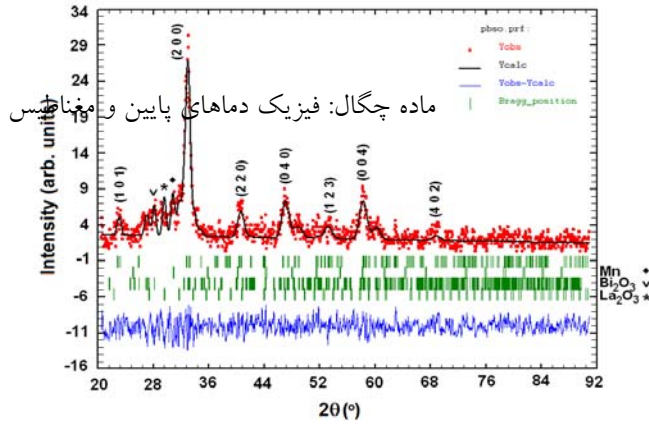
که R_0 و R_H به ترتیب، مقاومت در نبود و حضور میدان مغناطیسی خارجی است. کاهش اندازه ذرات موجب افزایش تداخل شده و امکان مشاهده CMR در میدان‌های ضعیفتر را فراهم می‌آورد [5]. لذا، در این پژوهش، نانوذرات ترکیب $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ به روش فعال‌سازی مکانیکی تهیه شده و جزئیات ساختاری، مقاومت و مغناطومقاومت آنها مورد بررسی قرار گرفت.

روش‌های تجربی

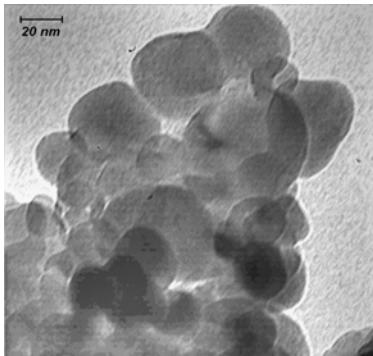
برای ساخت ترکیب منگنیت $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ پودرهای اولیه La_2O_3 ، Mn_2O_3 و Bi_2O_3 با خلوص بهتر از 99٪ با تناسب عنصری متناسب با رابطه زیر با هم مخلوط شدند:



فرآیند فعال‌سازی مکانیکی پودر مخلوط اکسیدهای اولیه، با استفاده از یک آسیای گلوله‌ای ارتعاشی پارانرژی مدل SPEX 8000 همراه با گلوله‌های فولادی به قطر 11 mm درون ظرف آسیاب فولادی (با حجم تقریباً 52cm^3)، در دمای اتاق و مجاورت هوا انجام شد. نسبت وزنی پودر به گلوله 1:10 انتخاب شد. از آنجا که در حین آسیاکاری ظرف بسیار گرم می‌شد، آزمایش با یک دوره تناوب 30 دقیقه آسیا و 10 دقیقه استراحت، برای مدت تا 12 ساعت انجام شد، تا واکنش تنها به صورت مکانیکی و ضربه گلوله‌ها انجام شود و گرما دخالت کمتری در واکنش داشته باشد. پراش پرتو X (با تابش $\text{Cu-K}\alpha$ ، $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) در بازه $20-90^\circ$ برای تشخیص تشکیل ساختار به عنوان تابعی از زمان آسیاکاری، به کار گرفته شد. جهت مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها، طرح پراش با نرم‌افزار Fullprof که بر اساس روش ریتولد کار می‌کند، تحلیل شد. ریزساختار نمونه‌ها نیز با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد. مقاومت نمونه‌ها در بازه دمایی 77 تا 300 کلوین و در میدان مغناطیسی خارجی تا 1,5 T به روش استاندارد چارسوزنی بر قرص‌هایی با قطر حدود ۱۱ mm و

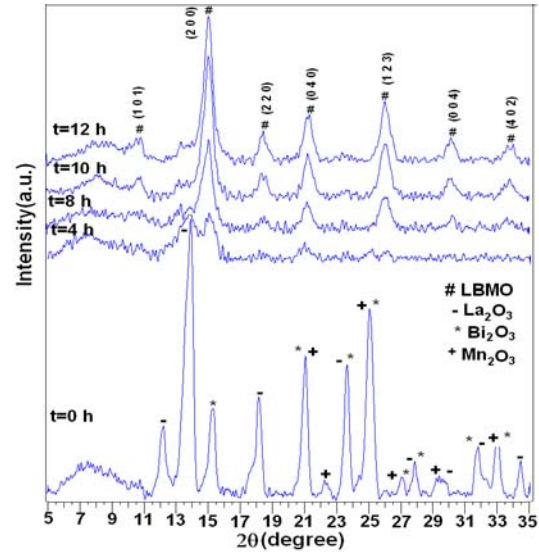


ماده چگال: فیزیک دماهای پایین و مغناطیس
تهی‌جای کاتیونی یا همان کمبود لانتانیم باعث به وجود آمدن یون‌های Mn^{4+} می‌شود، و حضور همزمان یون منگنز در دو ظرفیت مختلف (Mn^{4+} و Mn^{3+})، طبق اصل تبادل دوگانه



شکل 3: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نمونه $La_{0.9}Bi_{0.1}MnO_3$.

زیر باعث گذار فلز-عایق می‌شود. انتقال الکترون بین دو یون Mn با $\cos(\theta/2)$ متناسب است [9]، که θ زاویه بین دو اسپین یونی است. با کاهش دما به علت برقراری نظم فرومغناطیسی اسپین‌های Mn، θ کاهش یافته و انتقال الکترون بهتر صورت می‌گیرد. بالای دمای T_{M-I} ، نمونه رفتار نارساگونه داشته و با افزایش دما، مقاومت به طور نمایی کاهش می‌یابد. کاهش نمایی مقاومت در این گستره با رسانش توسط پلارون‌های مغناطیسی و پرش گرمایی تفسیر می‌شود [۱۰]. همانطور که در شکل 4 نیز مشاهده می‌شود مقاومت در دماهای ثابت با افزایش میدان کاهش می‌یابد. اعمال میدان باعث می‌شود اسپین یون‌های مجاور هم خط شوند. بنابراین احتمال پرش الکترون از Mn^{3+} به Mn^{4+} مجاور بیشتر شده و مقاومت کاهش می‌یابد [11]. گفتنی است که ناهنجاری کوچکی که در حدود 120 K در رفتار مقاومت بر حسب دما برای نمونه $La_{0.9}Bi_{0.1}MnO_3$ مشاهده می‌شود را می‌توان به حضور مقدار کمی ناخاصی Mn (با $T_N = 125$ K) نسبت داد. چنانکه مشاهده می‌شود با اعمال میدان دمای گذار فلز-



شکل 1 الگوهای پراش پرتو X از پودر مخلوط اکسیدهای آسیا شده برای دوره‌های مختلف آسیاکاری ($\lambda_{MoK\alpha} = 0,7093 \text{ \AA}$)
شکل 2: طرح XRD مشاهده شده (دایره‌های توپر) و محاسبه شده به روش ریتولد (خطوط پر) نانوذرات $La_{0.9}Bi_{0.1}MnO_3$ پس از 12 ساعت آسیاکاری. خطوط عمودی موقعیت بازتاب‌های مجاز براگ را نشان می‌دهند. اختلاف بین شدت‌های مشاهده شده و محاسبه شده در انتهای شکل رسم شده است.

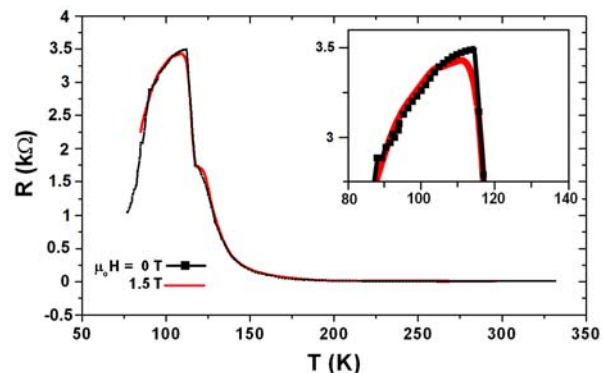
ترکیب در $T_{M-I} = 114 \text{ K}$ دیده شد، که پایینتر از مقدار گزارش شده برای ترکیب مشابه البته با روش سنتز متفاوت است [6]، که می‌تواند ناشی از کوچکی اندازه ذرات و در نتیجه افزایش نقص‌ها و تخلخل باشد که موجب بی‌نظمی‌های اسپینی اطراف سطح دانه‌ها می‌شود [7]. البته، با افزایش زمان آسیاکاری، اندازه ذرات کاهش و در نتیجه نسبت سطح به حجم دانه‌ها افزایش یافته و مغناطیس مقاومت غیرذاتی زیاد می‌شود و امکان مشاهده GMR و CMR در میدان‌های نه چندان قوی فراهم می‌شود [5]. برای روش‌های سرامیکی استاندارد شامل کلسینه مخلوط اکسیدها در هوا، نقایص مربوط به اکسیژن اضافی به صورت تهی‌جای کاتیونی در ساختار پروسکایت در می‌آید (Mn^{3+} و La^{3+}). این سازوکار غیرموازنه شامل ترکیب $La_{1-x}Bi_xMnO_{3+\delta}$ نیز می‌شود، چون یون‌های اکسیژن اضافی نمی‌توانند موقعیت‌های درون شبکه یک ساختار پروسکایت تنگ‌پیکده را اشغال کنند. در این صورت ترکیب با کمبود لانتانیم یا منگنز و یا هر دو تهیه می‌شود [8]. وجود

در این پژوهش، منگنیت لانتانیم $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ به روش فعال سازی مکانیکی تهیه شد و خواص ساختاری و مغناطوترابری آن در بازه دمایی 77 تا 300 کلوین و در میدان مغناطیسی خارجی تا 1.5 تسلا مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات ساختاری نشان داد که ساختار بلوری این ترکیب در دمای اتاق راستگوشی با گروه فضایی Pnma است که بعد از 12 ساعت آسیکاری توسط یک آسیای گلوله‌ای ارتعاشی SPEX 8000 با نسبت وزنی گلوله به پودر 10 به یک شکل می‌گیرد. اندازه‌ی میانگین دانه‌ها با استفاده از تصاویر TEM تقریباً برابر 30 nm است. نتایج نشان داد که با افزایش دما مقاومت الکتریکی ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد و دارای یک گذار فلز-عایق در این بازه دمایی است. با اعمال میدان مغناطیسی، مقاومت کاهش می‌یابد که ناشی از کاهش پراکندگی اسپینی است.

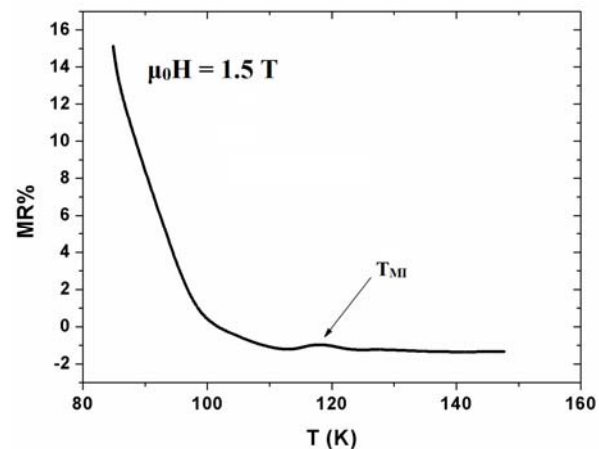
مرجع‌ها

- [1] A. R. Dinesen, "Magnetocaloric and magnetoresistive properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ". Risø-PhD-5, (2004).
- [2] S. Jin, T.H. Teifel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh and L.H. Chen, *Science* **264** (1994) 413-415.
- [3] Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao, T. Inami and S. Katano, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 904-907.
- [4] P. Ge. de Gennes, *Phys. Rev.* **118** (1960) 141; P.W. Anderson, H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100** (1955) 675; C. Zener, *Phys. Rev.* **82** (1951) 403.
- [5] E. Dagotto. *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*. Springer 2003.
- [6] Y.D.Zhao, Jonghyurk Park "structure, magnetic and transport properties of $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ", *Magnetism and magnetic materials*. **280** (2004) 404-411.
- [7] R.V. Wanderkar, B.N. Wani, S.R. Bharadwaj, *Solid state Sci.* **11** (2009) 240.
- [8] I.O. Troyanchuk and O. S. Mantyskaja, *Low Temp. Phys.* **28** (7), 569-573 (2002).
- [9] de Gennes P.G., "Effects of double exchange in magnetic crystals", *Phys. Rev.* **118** (1960) 141.
- [10] J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnar, "Mixed-valence manganites". *Advances in Physics*, **48** (2), 167-293, (1999).
- [11] E.Dagotto, T.Hotta, A.Moreo, "colossal magnetoresistant materials : the key role of phase separation", *physics Reports* **344**, (2001).

عایق تغییر چندانی ندارد. وابستگی دمایی مغناطومقاومت نمونه در شکل 5 آورده شده است. اندازه‌گیری مغناطومقاومت مقداری ناهنجاری در T_{M-I} آشکار می‌کند و به بیشینه مقدار در حدود 17٪ در میدان 1.5 T می‌رسد. مقدار قابل ملاحظه مغناطومقاومت در دمای پایین (میدان 1.5 T تقریباً برابر 17٪) مربوط به مؤلفه غیرذاتی مغناطومقاومت است که با آثار بین دانه‌ای ارتباط دارد [5].



شکل 4: وابستگی دمایی مقاومت ویژه نمونه در میدان صفر و در حضور میدان مغناطیسی 1.5 T.



شکل 5: وابستگی دمایی مغناطومقاومت نسبی نمونه در میدان مغناطیسی T 1.5.

نتیجه‌گیری