مجله
بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

سال هجدهم، شماره‌ی ۲، تابستان ۸۹، از صفحه‌ی ۳۰۱ تا ۳۱۲

انجمن بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

ساخت نانوبلورک‌های $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_{x}MnO_{3}$ به روش فعال‌سازی مکانیکی و بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطوترابری آن‌ها

شهناز ابارشی، ناصر تجبر*، محمود رضایی رکن آبادی، محمد بهدانی

دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، آزمایشگاه تحقیقاتی حالت جامد

(دریافت مقاله: ۸۸/۸/۳۰ ، نسخه نهایی: ۸۸/۱۲/۲۴)

چکیده: در این پژوهش منگنایت‌های لانتانیوم جانشانی شده با کلسیم و استرانسیوم، $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_{x}MnO_{3}$ (x = ۰ ،۰/۱، ۰/۲، ۰/۳)، به روش فعال‌سازی مکانیکی ساخته شد. برای ساخت این منگنایت‌ها، اکسیدهای $Mn_{2}O_{3}$، $La_{2}O_{3}$، CaO و SrO به عنوان مواد اولیه، با عنصرسنجی(استوکیومتری) مناسب، با هم مخلوط شدند. فرآیند فعال‌سازی مکانیکی در دمای اتاق، در آسیای SPEX 8000 انجام شد. طرح‌های پراش پرتو X (XRD) برای تشخیص تشکیل ساختار به عنوان تابعی از زمان آسیاکاری، به کار گرفته شد. نتایج پراش پرتو X نشان می‌دهد که پس از آسیاکاری تا حد اکثر ۱۰ ساعت، با استفاده از نسبت وزنی ده به یک گلوله به پودر، بلورک‌هایی با ساختار راستگوشی (اورتورومبیک) با گروه فضای Pbnm برای تمام ترکیب‌ها بدست می‌آید. اندازه‌ی میانگین دانه‌های بلوری (بلورک-ها) با استفاده از تصاویر TEM و نتایج حاصل از محاسبه‌ی نیم پهنای قله‌های XRD حدود ۲۰ نانومتر است. مغناطومقاومت الکتریکی نمونه‌ها در میدان مغناطیسی خارجی تا ۱/۵ تسلا و در دماهایی از ۷۷ تا ۳۰۰ کلوین با روش چارسوزنی اندازه‌گیری شد. دمای گذار فلز – نارسانا (T_{M-I}) برای ترکیب‌های گوناگون بدست آمد که ترکیب $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3}$ بیشترین دمای گذار یعنی ۱۹۰ K را دارد، بیشینه درصد مغناطومقاومت (MR) منفی برای همین ترکیب پیرامون دمای ۱۹۰ K و میدان ۱/۵ T، برابر ۳۸٪ است.

واژه‌های کلیدی : *منگنایت‌ها، فعال‌سازی مکانیکی، مغناطومقاومت ابرغول‌آسا، گذار فلز – نارسانا.*

مقدمه

منگنایت‌ها با ساختار بلوری پرُوسکایت دسته‌ای از اکسیدهای منگنز با فرمول شیمیایی $REMnO_{3}$ هستند که در آن RE یک عنصر سه ظرفیتی خاکی کمیاب مانند La، Pr، Nd یا Y است. به‌تازگی نانومواد منگنایت مانند $LaMnO_{3}$ به دلیل کاربردهای گسترده، موضوع مورد توجه پژوهشگران بسیاری بوده‌اند. نانوبلورها اغلب ویژگی‌های متفاوتی نسبت به نمونه‌های کپه‌ای، از خود نشان می‌دهند. به عبارت دیگر این دسته از مواد پتانسیل بالایی برای استفاده در گستره‌ی بزرگی از کاربردها، مانند حسگرها، آهنرباهای دائمی، کاتالیزورها، رنگدانه‌ها، . . . دارند [۱، ۲]. در دهه‌ی ۱۹۵۰ جانکر و وان سانتون تهیه‌ی نمونه‌های بسبلور منگنایت‌های با ظرفیت مخلوط را گزارش کرده‌اند [۳]. آن‌ها ساخت و ویژگی‌های مغناطیسی ترکیب‌های $La_{1-x}A_{x}MnO_{3}$ را بررسی کردند. والگر در سال ۱۹۵۰ مغناطومقاومت، یعنی تغییر مقاومت ناشی از اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی را برای ترکیب $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3}$ اندازه

* نویسنده مسئول، تلفن: ۸۷۶۳۶۴۷ (۰۵۱۱) ۹۸+، نمابر: ۸۷۶۳۶۴۷ (۰۵۱۱) ۹۸+، پست الکترونیکی: ntajabor@yahoo.com

گرفت [۴]. نزدیک به دمای کوری این ترکیب یک مغناطومقاومت منفی حدود ۸٪ نشان می‌دهد. به‌تازگی این پژوهش‌ها بر ویژگی‌های مغناطیسی و الکتریکی این مواد متمرکز شده، و بررسی‌های گسترده‌ای روی مغناطومقاومت بزرگ (GMR) [۵] و امکان استفاده از این مواد به عنوان الکترود در سلول‌های سوختی اکسید- جامد[1] [۶]، انجام شده است. همه‌ی این منگنایت‌ها ویژگی‌های مغناطیسی و رسانندگی خوبی دارند، مخصوصاً اگر RE به طور مختصری با یک اتم قلیایی خاکی، با نسبت یونی مشابه و عدد اکسایشی متفاوت، در جایگاه‌های A (گوشه‌های یاخته یکه)، جانشانی شود، این مواد توانایی تشکیل تهی‌جاها را دارند که همراه با نقص‌های ذاتی، در میدان مغناطیسی خارجی، باعث افزایش پراکندگی الکترونی و یونی خواهند شد. به علت تشکیل نقص ساختاری و پراکندگی الکترونی- یونی، رابطه‌ی نزدیکی بین ساختار بلوری و ویژگی‌های مغناطیسی و الکتریکی وجود دارد، که به سبب آن این مواد در ابزارهای الکترونیکی و میکروالکترونیکی به‌کار می‌روند [۷].

برای ساخت منگنایت روش‌های گوناگونی، مانند واکنش حالت جامد [۸]، سل- ژل [۹]، روش‌های هم‌رسوبی [۱۰]، نهشتن لایه نازک [۱۱] و رشد تک بلور [۱۲] گسترش یافته است. این روش‌ها معمولاً، به دلیل هزینه‌ی بالا و بازدهی کم، برای کارهای پژوهشی استفاده می‌شوند. فرآیندهای فعال‌سازی مکانیکی(MA) و مکانوشیمیایی۲ (MCP) به عنوان روش‌های مؤثر، مقرون به صرفه و ساده برای تولید نانومواد معرفی شده اند. این فرآیندها بر اساس واکنش‌های شیمیایی که به‌طور مکانیکی در آسیای گلوله‌ای پر انرژی فعال می‌شوند، پایه‌ریزی شده و برای تولید اکسیدهای گوناگون به‌کار رفته‌اند [۱۳]. در ساخت برخی از ترکیب‌ها، لازم است برای کامل شدن مراحل واکنش شیمیایی، پودر حاصل گرمادهی شود (MCP). ولی ترکیب‌های مورد نظر در این پژوهش در مراحل آسیاکاری به خوبی تشکیل می‌شوند و نیاز به گرمادهی پسین ندارد (MA) . به‌تازگی کارایی روش آسیای گلوله‌ای پر انرژی برای سنتز مکانیکی نانوساختار $La_{1-x}Ca_xMnO_3$، با فعال‌سازی ترکیب‌های کلریدی و اکسیدی، اثبات شده است [۲]. Muroi و همکارانش سنتز $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ را با استفاده از اکسیدهای La_2O_3، CaO و مخلوط MnO_2 و Mn_3O_4 به عنوان مواد اولیه، در طول زمان آسیاکاری ثابت (۵ ساعت) با آسیای SPEX 8000 گزارش کرده‌اند[۱۴]. Zhang و همکارانش گونه‌ی پروسکایت $LaMnO_3$ را در دمای اتاق و آسیا کاری مخلوط پودرهای Mn_2O_3 و La_2O_3 با استفاده از یک آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای، سنتز کردند[۱]. هدف اصلی این پژوهش ساخت و بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطوترابری ترکیب‌های $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ با استفاده از اکسیدهای Mn_2O_3 ، La_2O_3، CaO و SrO به عنوان مواد اولیه، با آسیای گلوله‌ای پرانرژی SPEX 8000 است.

روش پژوهش

برای ساخت نانوبلورک‌های $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ به روش فعال‌سازی مکانیکی، از اکسید منگنز III (Mn_2O_3) به عنوان ماده‌ی اولیه استفاده شد. برای تهیه‌ی Mn_2O_3، پودر MnO_2 (Merck ،٪۹۰) را به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۵۰°C در هوا گرم کردیم، و پس از ۱۲ ساعت اجازه دادیم به آرامی خنک شود. پودرهای La_2O_3 (Merck, ٪۹۹/۵)، CaO (Loba ٪۹۷ Chemie,)، SrO (Aldrich ٪۹۹) و Mn_2O_3 با موازنه‌ی عنصری به صورت رابطه‌ی (۱)، برای تهیه‌ی ترکیب‌های مختلف با هم مخلوط شدند :

$$\begin{aligned} &0.5Mn_2O_3 + 0.35La_2O_3 + (0.3-x)CaO + \\ &xSrO + 0.075O_2 \rightarrow La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3 \end{aligned} \quad (۱)$$

از آنجا که اکسید لانتانیوم در هوا با جذب بخار آب به $La(OH)_3$ تبدیل می‌شود، پیش از توزین این پودر، باید آن را خشک کرد. به این منظور اکسید لانتانیوم را به مدت ۳ ساعت در هوا در دمای ۷۵۰°C گرما دادیم. پس از خشک کردن اکسید لانتانیوم، بلافاصله مقادیر مورد نیاز از مواد اولیه را وزن کرده و در آسیای گلوله‌ای کاملاً خشک، آسیا کردیم. در هر مرحله برای تهیه‌ی ترکیب نهایی ۱۰ گرم از پودر مخلوط اکسیدهای اولیه، همراه با ۱۰۰ گرم گلوله‌ی فولادی هر یک به قطر ۱۱ mm، در آسیای فولادی SPEX 8000 (تقریباً با حجم ۵۲cm^3)، در دمای اتاق و فشار جو آسیا شدند. در ساخت

1 - Solid-oxide fule cell
2 - Mechanochemical process

همه‌ی نمونه‌ها نسبت وزنی پودر به گلوله یک به ده انتخاب شد. از آنجا که در طول آسیاکاری، ظرف حاوی پودر و گلوله‌ها بسیار گرم می‌شوند، آسیا کاری را که ۱۰ ساعت طول کشید پس از هر دوره‌ی ۳۰ دقیقه‌ای، ۱۰ دقیقه استراحت دادیم، تا واکنش تنها به صورت مکانیکی و ضربه‌ی گلوله‌ها انجام شود و گرما در واکنش دخالت کمتری داشته باشد.

برای آگاهی از تشکیل ساختار در طول آسیاکاری از پراش‌سنج پرتو X (XRD) با قدرت تفکیک ۰/۱ درجه و تابش Mo-Kα ($\lambda = 0.7093Å$) استفاده شد. الگوهای پراش نمونه‌ها در دوره‌های آسیاکاری یاد شده، در دمای اتاق با پراش‌سنج پرتو X تهیه شد. این الگوها در گستره‌ی $2\theta = 5-50°$ با سرعت ۰/۵ درجه بر دقیقه و نیز الگوی پراش نمونه‌ی نهایی با پراش‌سنج پرتو X، با تابش Cu-Kα ($\lambda = 1.5406Å$) گرفته شدند. برای به دست آوردن پارامترهای شبکه‌ی بلوری، از نرم‌افزار Fullprof استفاده شد. ورودی این نرم‌افزار، زاویه‌ی آغازی (2θ)، گام، زاویه‌ی پایانی و شدت‌های پراش است که پس از انتخاب یا نوشتن فایل کنترل (Pcr) مناسب، پارامترهای شبکه‌ی بلوری، نیم‌پهنا، شاخص‌های میلر و میزان انحراف از ساختار پیشنهادی، محاسبه می‌شود. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها از پهنای کامل قله‌های پراش پرتو X در نیم شدت (FWHM)، و با استفاده از فرمول شرر محاسبه شد. شکل و میانگین اندازه‌ی ذرات برای دو ترکیب نهایی با $x = 0$ و $x = 0.1$ به طور مستقیم از تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (Ziess Nc2-120kv) نیز محاسبه شد.

به منظور اندازه‌گیری مقاومت ویژه و مغناطومقاومت، از پودرهای ترکیب نهایی نمونه‌هایی به صورت قرص ساخته و به مدت دو ساعت در دمای ۹۰۰ ^{o}C، در هوا، تفجوش شدند. با وجود این که ذرات پودر محصول نهایی بسیار ریز است، فشردن پودر و تشکیل قرص بی نیاز به چسب و تنها با قرار دادن پودر در فشار ۱۰۰bar به مدت یک دقیقه انجام شد. سرانجام قرص‌های تفجوش شده به شکل مکعب مستطیل برش داده و برای اندازه‌گیری به روش چارسوزنی آماده شدند. مقاومت ویژه و مغناطومقاومت نمونه‌ها بر حسب دما و میدان مغناطیسی خارجی (میدان‌های صفر تا ۱/۵ T)، در گستره‌ی دمایی ۷۷ تا ۳۰۰ K به روش چارسوزنی اندازه‌گیری شدند.

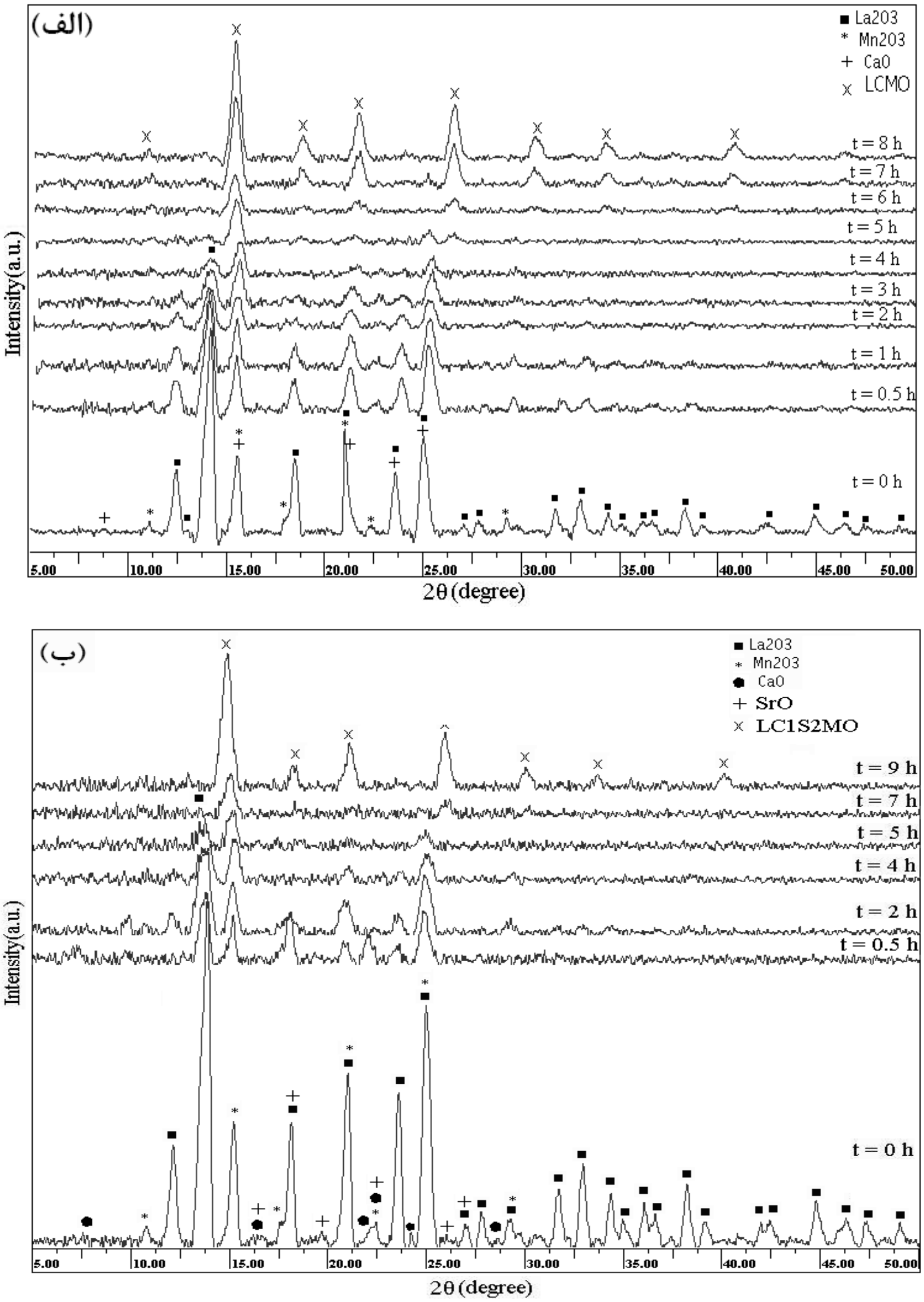
بحث و بررسی

ویژگی‌های ساختاری

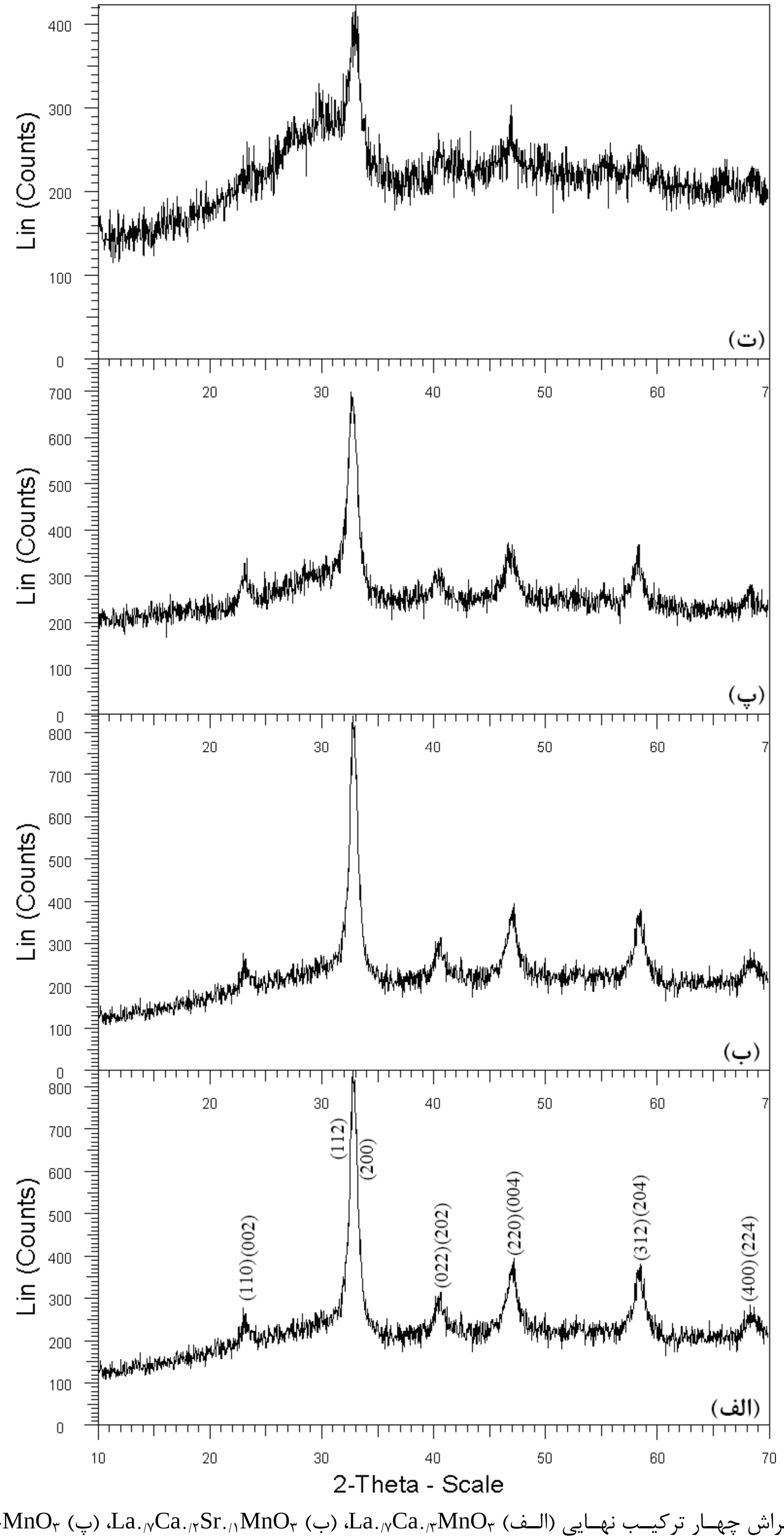
الگوهای پراش چهار نمونه در زمان‌های آسیاکاری گوناگون، در شکل ۱ آورده شده‌اند. چنان که انتظار داریم، الگوی مخلوط پودرها در آغاز، یعنی پیش از آسیاکاری، تنها دارای قله‌های تیز، مطابق با اکسیدهای مواد اولیه است. شدت این قله‌ها به‌تدریج با افزایش زمان آسیاکاری، کاهش می‌یابد. بنابر شکل ۱(الف)، دیده می‌شود که پس از ۵ ساعت آسیاکاری قله‌ای نو وابسته به $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ نزدیک به $2\theta = 15°$ در الگوی پراش مخلوط پودرها پدیدار می‌شود، که شدت آن با افزایش زمان آسیاکاری، افزایش می‌یابد. در طول همین زمان، قله‌های وابسته به اکسیدهای اولیه نیز از بین می‌روند، به طوری که در الگوی پراش این نمونه پس از ۶ ساعت تقریباً هیچ قله‌ای از اکسیدهای اولیه دیده نمی‌شود. با افزایش زمان آسیاکاری، بیش از ۵ ساعت، درصد تشکیل فاز جدید بیشتر شده و در نتیجه شدت قله‌ها نیز افزایش می‌یابد، همچنین پهنای قله‌ها نیز، به دلیل کوچک شدن ذرات، بیشتر خواهد شد. چنین نتایجی برای نانوذرات $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$، تهیه شده با آسیای گلوله‌ای، دیده شده‌اند [۱۵] و روند یکسانی برای هر چهار ترکیب دیده می‌شود. ترکیب‌های $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ با $x = 0$، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ به ترتیب پس از ۸، ۹، ۹ و ۱۰ ساعت آسیاکاری تشکیل و آسیاکاری پایان داده شد. آسیاکاری بیش از ۱۰ ساعت باعث افزایش بیش از حد ناخالصی و آلودگی از بدنه ظرف و گلوله‌های آسیا در پودر ترکیب مورد نظر می‌شود. در شکل ۲ الگوی پراش پرتو X با تابش Cu-Kα برای چهار ترکیب نهایی پس از پایان آسیاکاری مناسب، نشان داده شده است. تحلیل‌های بعدی با نرم افزار Fullprof، روی این داده‌ها انجام شد (شکل ۳).

ساختار منگنایت‌های لانتانیوم، هنگامی که به روش‌های شیمیایی مانند سل- ژل، ژل پلیمری و . . . ساخته می‌شوند، از نوع پروسکایت است، ولی ساختار آن‌ها با تغییر فاکتور انحراف می‌تواند تغییر کند. از آنجا که عمل خردایش و آسیاکاری یک فرآیند ناترازمند است، ساختار ترکیب‌های تشکیل شده به روش آسیاکاری ممکن است با ترکیب‌های دیگر متفاوت باشد. قله‌های پراش پهنای زیادی دارند که ناشی از اندازه‌ی ریز بلورک‌هاست، و در نتیجه نمی‌توان فازهای گوناگون را به‌طور دقیق

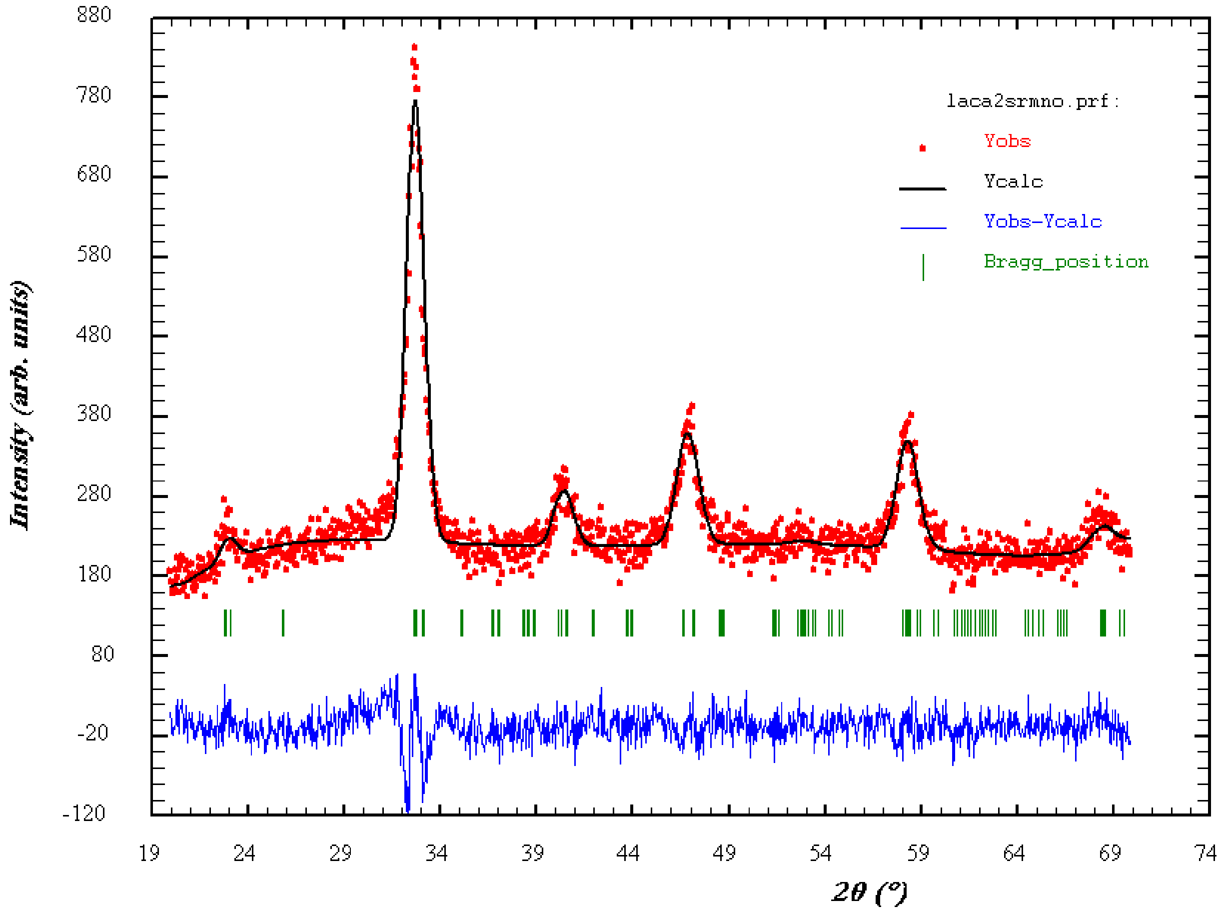
تشخیص داد. داده‌های به‌دست آمده از نـرم‌افـزار Fullprof در جدول ۱ خلاصه شده‌اند. از مدل شبه ویت برای تحلیل داده‌هـا استفاده شد. براساس این داده‌ها تمام ترکیب‌هـا دارای سـاختار بلوری راستگوشی (اورتورومبیک) با گروه فضایی Pbnm است و جانشانی استرانسیوم گروه فضایی را تغییر نمی‌دهد و به صورت تغییر پارامترهای شبکه ظاهر می‌شود. ایـن داده‌هـا بـا گـزارش دیگران همخوانی خوبی دارند[۱۶].



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو X از پودر مخلوط اکسیدهای آسـیاکاری شـده بـرای دوره‌هـای گونـاگون آسـیاکاری (الـف) $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ (ب) $La_{0.7}Ca_{0.1}Sr_{0.2}MnO_3$ ($\lambda_{MoK\alpha}$ = ۰/۷۰۹۳Å).



شکل ۲ الگوهای پراش چهار ترکیب نهایی (الف) $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$، (ب) $La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$، (پ) $La_{0.7}Ca_{0.1}Sr_{0.2}MnO_3$ و (ت) $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ به ترتیب پس از ۸، ۹، ۹ و ۱۰ ساعت آسیاکاری ($\lambda_{CuK\alpha}$ = ۱/۵۴۰۶Å).



شکل ۳ الگوی پراش پرتو X ‏($\lambda_{CuK\alpha}$ = ۱٫۵۴۰۶Å) ترکیب $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ پس از ۸ ساعت آسیاکاری، بهینه شده با نرم افزار Fullprof.

جدول ۱ پارامترهای شبکه و میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها.

ترکیب منگنایت	زمان آسیاکاری	میانگین اندازه‌ی بلورک (nm)XRD	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V (Å^3)
$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	۸ ساعت	۲۰	۵٫۴۵۹۳	۵٫۴۶۴۹	۷٫۷۱۳۵	۲۳۰٫۱۲۸
$La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$	۹ ساعت	۱۵	۵٫۴۵۹۷	۵٫۴۶۳۹	۷٫۷۲۳۱	۲۳۰٫۳۹۰
$La_{0.7}Ca_{0.1}Sr_{0.2}MnO_3$	۹ ساعت	۱۴	۵٫۴۵۰۳	۵٫۴۶۹۹	۷٫۷۲۸۳	۲۳۰٫۳۹۷
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	۱۰ ساعت	۹	۵٫۴۶۴۹	۵٫۴۵۹۹	۷٫۷۳۵۱	۲۳۰٫۸۰۲

میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها از الگوی پراش پرتو X ترکیب و فرمول شرر محاسبه شد. بنابر فرمول زیر:

$$D = \frac{k\lambda}{W\cos\theta} \qquad (۲)$$

که در آن D میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها و k ثابتی است که به ریخت‌شناختی بلورک وابسته است و از ۰٫۸۹ تا ۱٫۳۹ رادیان تغییر می‌کند. در اینجا k = ۱ انتخاب شد که مستقل از ریخت-شناختی خاص است. λ طول موج تابشی، θ زاویه‌ی براگ و W

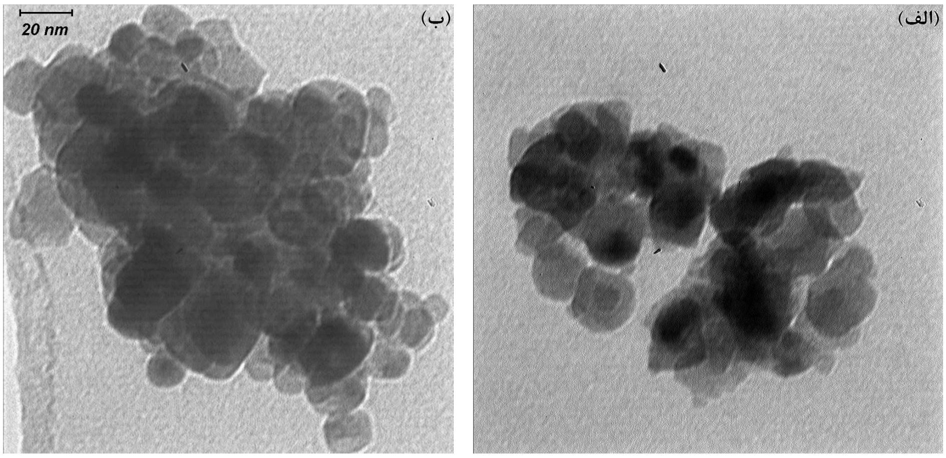
پهنـای قلـه در نـیم‌شـدت اسـت. در شـکل‌هـای ۴ الـف و ب تصویرهای TEM وابسته به دو ترکیب نهایی بـا x = ۰ و ۰/۱ = x نشان داده شده‌اند. با توجه به میانگین اندازه بلورک‌ها کـه بـا استفاده از رابطه (۲) محاسبه شده‌اند (جـدول ۱) و ابعـاد ذرات دیده شده در تصاویر TEM که تقریباً برابرند، مـی‌تـوان نتیجـه گرفت که هر یک از دانه‌ها یا ذرات پودر به صورت یک تک‌بلـور (بلورک) است.

ویژگی‌های مغناطوترابری

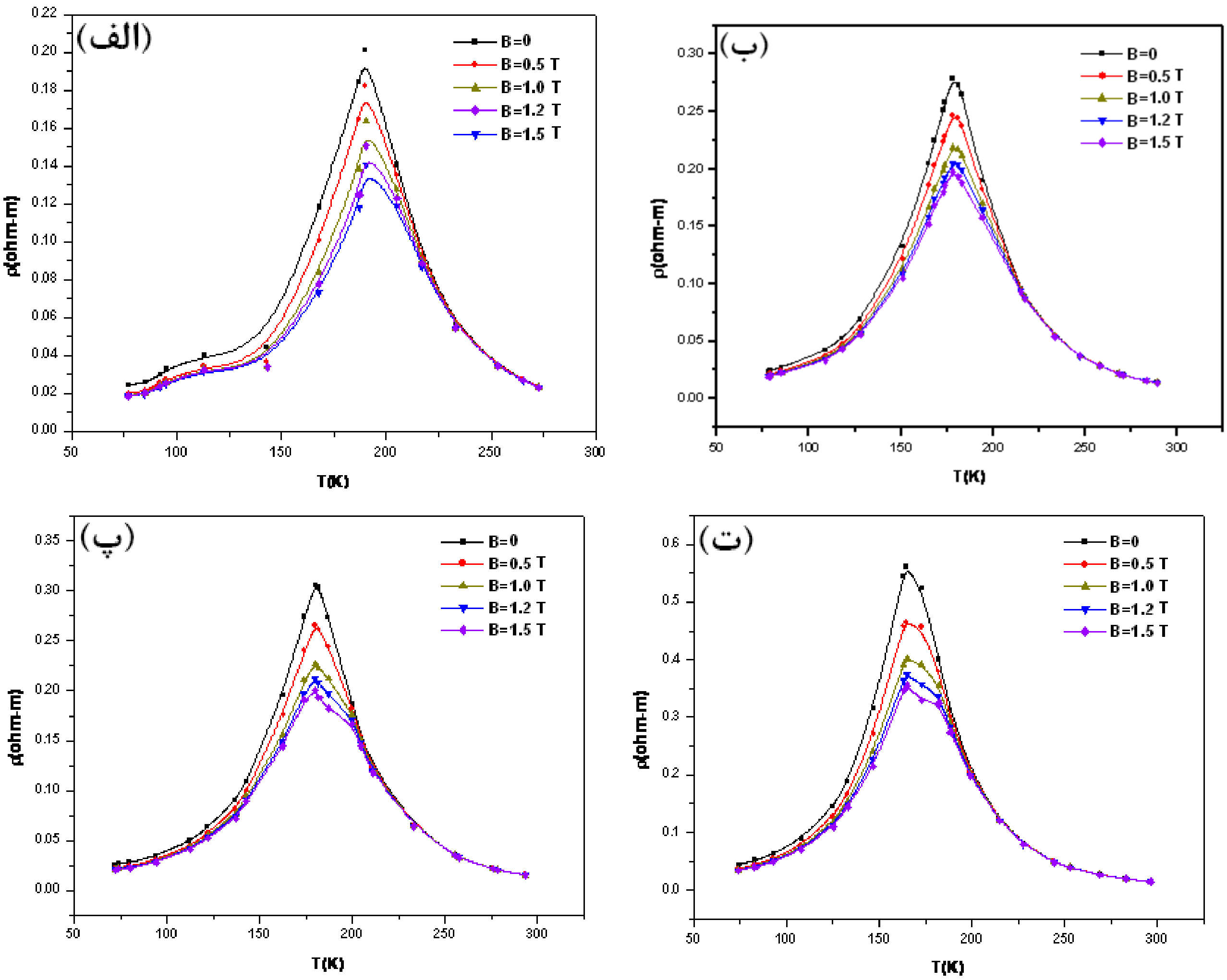
وابستگی دمایی مغناطومقاومت ویژه‌ی الکتریکی نمونه‌هـا را در شکل ۵ نشان داده‌ایم. گذار فلز - نارسانا برای تمـام ترکیـب‌هـا دیده شد. در پژوهش‌های انجام شده روی این ترکیب‌ها، البته با روش‌های سنتز دیگر، دمای T_{M-I} بیشتر از ایـن مقـدار گـزارش شده است [۱۷، ۱۸]. این امر به‌علت اختلاف در روش ساخت و ایجاد نقص‌هـای سـاختاری ناشـی از آسـیاکاری اسـت. در ایـن ترکیب‌ها، کاهش اندازهٔ ذرات موجب افزایش نقص‌ها و تخلخـل می شود و نسبت سطح به حجم دانه‌ها را زیاد می‌کند. افـزایش نقص‌ها و تخلخل موجب کـاهش T_c و در نتیجـه کـاهش T_{M-I} می‌شود، در حالی که افزایش سـطح بـه حجـم دانـه‌هـا امکـان پدیدار شدن GMR و CMR در میدان‌های نه چندان قـوی را فراهم می‌آورد. از مقالاتی که در رابطه با اثر جانشانی یـون‌هـای $Ca^{۲+}$ با $Sr^{۲+}$ و اندازه‌ی دانه، در این ترکیب‌ها منتشر شـده‌انـد، این نتایج به‌دست آمده‌اند: با افزایش جانشانی استرانسیوم دمای گذار فلز – نارسانا و مقاومت الکتریکی افزایش می‌یابد [۱۹]. بـا افزایش زمان آسـیاکاری، انـدازه‌ی ذرات کـاهش مـی‌یابـد و بـا کاهش اندازه‌ی ذرات، نسبت سطح به حجم دانه‌ها افزایش یافته و مغناطومقاومت غیرذاتی زیاد می‌شود [۲۰]. با کاهش انـدازه‌ی ذرات، دمای گذار فلز – نارسانا برای ایـن ترکیـب‌هـا را کـاهش می‌دهد [۲۱]. آنچه که در جدول ۲ آمـده اسـت بـا ایـن نتـایج سازگار است. در واقع با افزایش جانشانی استرانسیوم باید چنان که در نمونه‌ی دوم و سوم، با زمان آسیاکاری یکسان، دیده می-شود، T_{M-I} افزایش یابد. ولی از آن‌جا کـه بـرای تمـام نمونـه‌هـا زمان‌آسیاکاری یکسان نبود، میانگین اندازه‌ی دانه متفاوتی نیـز حاصل شده است و در نتیجه T_{M-I} تحت تأثیر اندازه‌ی دانه‌های متفاوت قرار می‌گیرد.

زیر دمای T_{M-I} همه‌ی نمونه‌ها رفتـار فلـزگونـه دارنـد و بـا افزایش دما، مقاومت الکتریکی نیز افزایش می‌یابد. حالت پایه‌ی ساختار الکترونی Mn سه‌ظرفیتی و چهارظرفیتی به ترتیـب بـه صورت، $۳d^۳$ و $۳d^۴$ اند. پنج مدار d، که هر یک می‌توانند بـا دو الکترون با اسپین‌های بالا و پایین پـر شـوند، بـا میـدان بلـوری هشت‌وجهی حاصل از شش یون اکـسیژن پیرامـون یـون Mn، شکافته می‌شوند. این شکافتگی، مـدارهـای d را بـه مـدارهـای انـرژی پـایین $t_{۲g}$ بـا تبهگنـی سـه‌گانـه، (d_{xy}, d_{yz} و d_{zx})، و مدارهای انرژی بالا e_g با تبهگنـی دوگانـه، ($d_{x^2-y^2}$, $d_{z^2-r^2}$)، رده‌بندی مـی‌کنـد. از ایـن رو، پیکربنـدی الکترونـی $Mn^{۳+}$ بـه صـورت $t_{2g}^{3\uparrow}e_g^{\uparrow}$، و $Mn^{۴+}$ بـه صـورت $t_{2g}^{3\uparrow}$ اسـت. رسـانش بـا الکترون‌هـای e_g صـورت مـی‌گیـرد. در ایـن گـستره‌ی دمـایی، ترکیب فرومغناطیس است (معمولاً دمای گذار مغناطیـسی T_C بیشتر از T_{M-I} است) و اسپین یون‌های $Mn^{۳+}$ و $Mn^{۴+}$ همسایه هم‌راستا و موازی‌اند. نظریه‌ی تبادل دوگانه[۳] زنر رفتـار مقاومـت الکتریکی نمونه را در این گستره توضیح مـی‌دهـد. الکتـرون e_g مدار ۳d یون $Mn^{۳+}$ از راه یون اکسیژن میـانی، بـه یـون $Mn^{۴+}$ همسایه منتقل می‌شود. به دلیل جفت شـدگی هونـد در جـای یون $Mn^{۳+}$ ، اسپین الکترون های e_g و $t_{۲g}$ هم‌راستاخواهند بود. از آن‌جا که راستای اسپین الکترون در انتقال بین یون‌های Mn همسایه تغییر نمی‌کند، نتیجه می‌گیریم که انتقال الکترون، بـه اسپین یـون $Mn^{۴+}$ همـسایه وابـسته اسـت. بنـابراین رابطـه‌ای نزدیک بین ترابری الکتریکی و نظم مغناطیسی در این ترکیب-ها برقـرار خواهـد شـد. انتقـال الکتـرون بـین دو یـون Mn بـا $\cos(\theta/۲)$ متناسب است [۲۲] که θ زاویه بین دو اسپین یـونی است. با کاهش دما به علت برقراری نظم فرومغناطیسی اسپین-های Mn، θ کاهش یافته و انتقال الکترون بهتـر صـورت مـی-گیرد. بالای دمـای T_{M-I}، نمونـه رفتـار نارسـانا گونـه دارد و بـا افزایش دمـا، مقاومـت کـاهش مـی‌یابـد. کـاهش نمـایی (exp) مقاومت در ایـن گـستره بـا رسـانش بـه‌وسـیله‌ی پـلارون‌هـای مغناطیسی و پرش گرمایی تفسیر می‌شود.

3 - Duble exchang



شکل ۴ تصاویر TEM وابسته به (الف) ترکیب $La_{.۷}Ca_{.۳}MnO_{۳}$ پس از ۸ ساعت آسیاکاری، میانگین اندازه‌ی دانه‌ها ۲۰ nm و (ب) ترکیب $La_{.۷}Ca_{.۲}Sr_{.۱}MnO_{۳}$ پس از ۹ ساعت آسیاکاری، میانگین اندازه‌ی دانه‌ها ۱۵ nm.

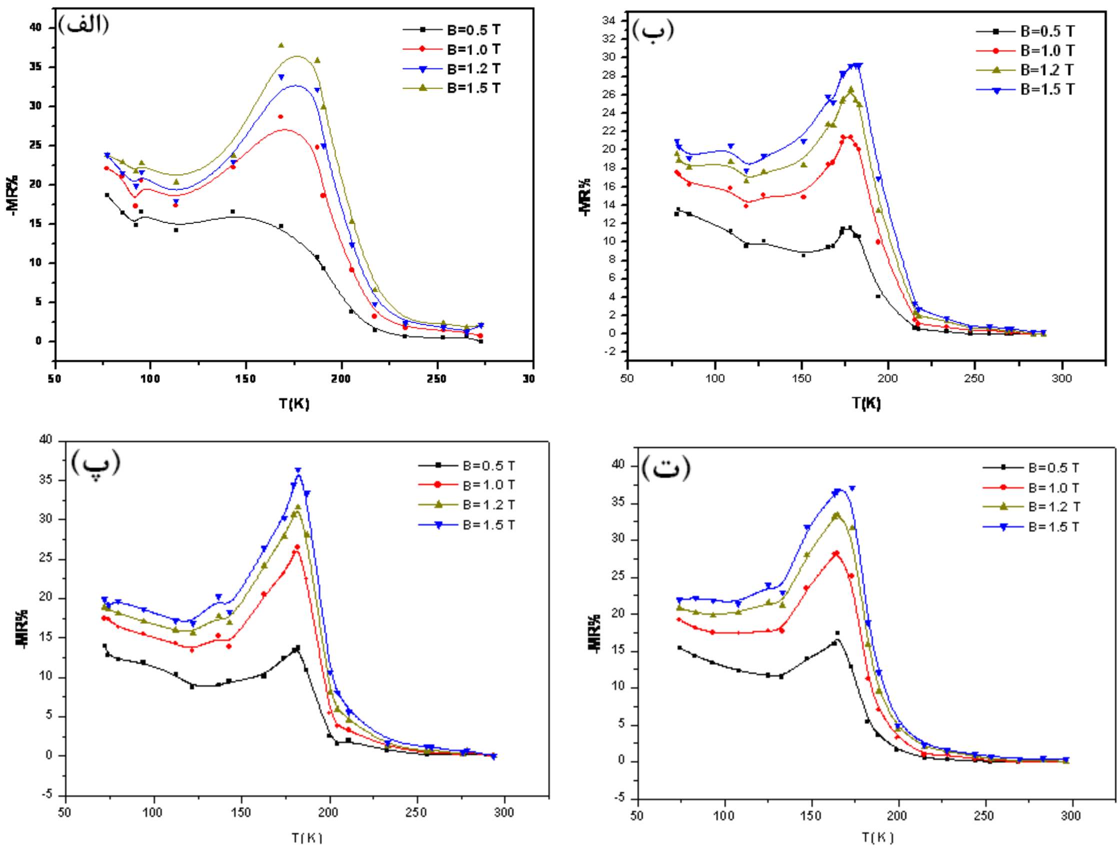


شکل ۵ وابستگی دمایی مقاومت ویژه در حضور میدان مغناطیسی B = ۰، ۰/۵، ۱، ۱/۲، ۱/۵ T، برای ترکیب (الف) $La_{.۷}Ca_{.۳}MnO_{۳}$، (ب) $La_{.۷}Ca_{.۲}Sr_{.۱}MnO_{۳}$، (پ) $La_{.۷}Ca_{.۱}Sr_{.۲}MnO_{۳}$ و (ت) $La_{.۷}Sr_{.۳}MnO_{۳}$.

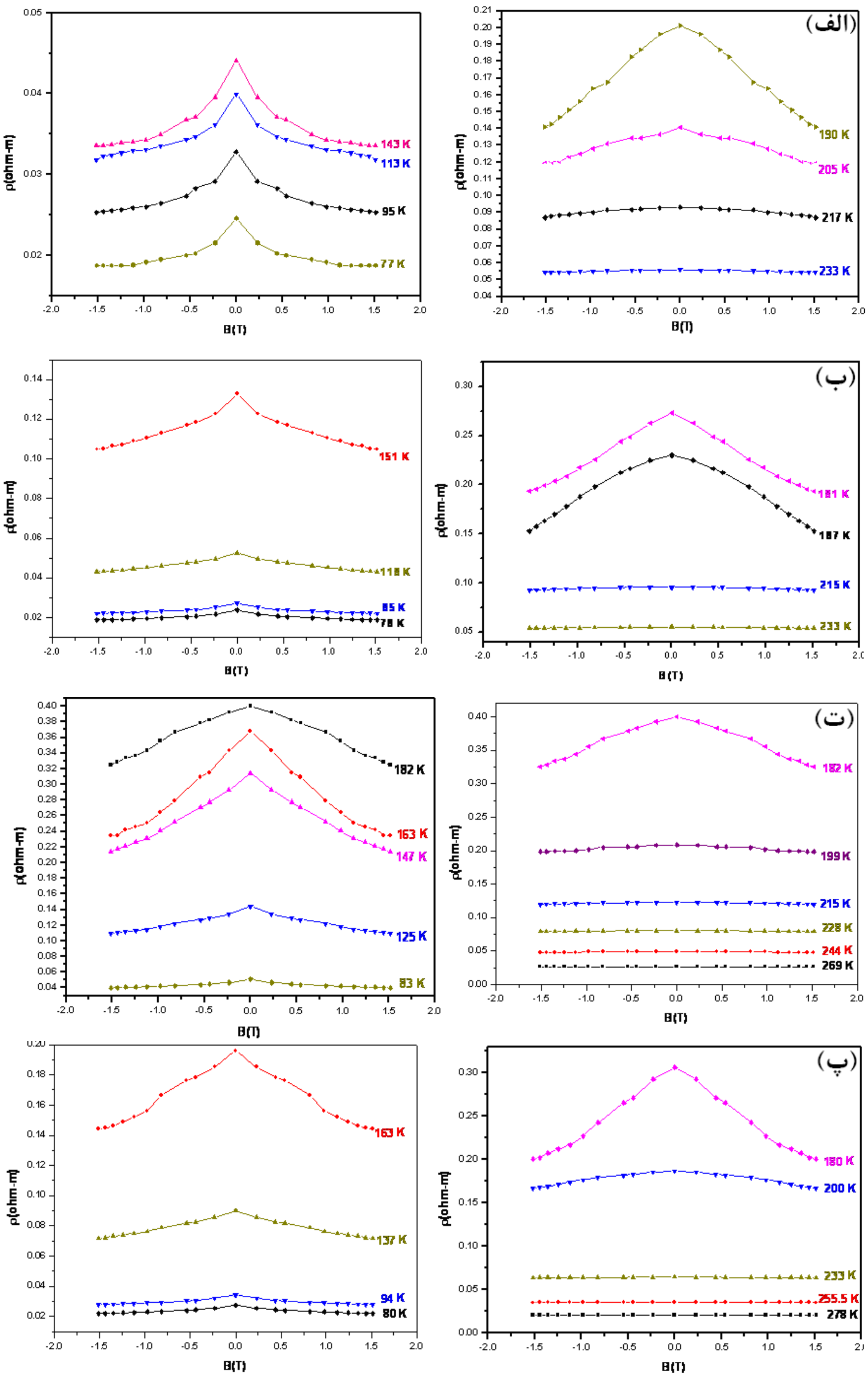
جدول ۲ زمان آسیاکاری، دمای گذار فلز - نارسانا، مقاومت ویژه و مغناطومقاومت نسبی بیشینه برای چهار ترکیب نهایی.

MR_{max}	ρ_{max}(ohm-m)	T_{M-I}(K)	زمان آسیاکاری	ترکیب منگنایت
٪۳۸	۰٫۲۰	۱۹۰	۸ ساعت	$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$
٪۲۹	۰٫۲۸	۱۷۸	۹ ساعت	$La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$
٪۳۶	۰٫۳۱	۱۸۰	۹ ساعت	$La_{0.7}Ca_{0.1}Sr_{0.2}MnO_3$
٪۳۷	۰٫۵۶	۱۶۵	۱۰ ساعت	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

در شکل ۶ اختلاف نسبی مقاومت در میدان صفر و مقاومت در حضور میدان ($-MR = \frac{R(H=0)-R(H\neq 0)}{R(H=0)}$) بر حسب دما در میدان‌های $B = 0.5, 1, 1.2, 1.5$ T برای چهار ترکیب $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ با $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ آورده شده‌اند. میدان مغناطیسی به انتقال الکترون بین یون‌های همسایه کمک می‌کند و در واقع جایگزیدگی الکترون را کاهش می‌دهد، بنابراین باعث کاهش مقاومت می‌شود. در شکل ۷ منحنی‌های هم دمای مقاومت بر حسب میدان مغناطیسی خارجی دیده می‌شوند. نمای منحنی‌ها زیر و بالای دمای T_{M-I} کاملاً با هم اختلاف دارند. این نشان می‌دهد که سازوکارهای متفاوتی در این دو گستره، پاسخگوی مغناطومقاومت هستند. این منحنی‌ها بالای دمای گذار فلز – نارسانا دارای انحنای منفی و زیر آن دارای انحنای مثبت هستند. زیر T_{M-I} مغناطومقاومت از نظم اسپین یون‌های Mn، که پیامد کاربست میدان مغناطیسی است، حاصل می‌شود و در میدان‌های پایین تغییرات سریع مقاومت روی می‌دهد. بنابراین MR زیر دمای گذار فلز – نارسانا، به علت تغییر شدید در میدان‌های کوچک، مفیدتر خواهد بود. با افزایش میدان ضریب مغناطومقاومت نیز افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از این اندازه‌گیری‌ها در جدول ۲ خلاصه شده‌اند.



شکل ۶ وابستگی دمایی مغناطومقاومت نسبی در میدان مغناطیسی $B = 0.5, 1, 1.2, 1.5$ T، برای ترکیب (الف) $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$، (ب) $La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$، (پ) $La_{0.7}Ca_{0.1}Sr_{0.2}MnO_3$ و (ت) $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.



شکل ۷ وابستگی مقاومت ویژه به میدان مغناطیسی در دماهای مختلف برای ترکیب (الف) $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ (ب) $La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$، (پ) $La_{0.7}Ca_{0.1}Sr_{0.2}MnO_3$ و (ت) $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (بالای دمای گذار سمت راست، زیر دمای گذار چپ).

برداشت

در این پژوهش موفق شدیم ترکیب‌های $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ با ۰/۳، ۰/۲، ۰/۱، ۰ = x را به روش فعال‌سازی مکانیکی سنتز کنیم. پس از آسیاکاری مواد اولیه، در آسیای پرانرژی، با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به یک، ساختار راستگوشی برای تمام ترکیب‌ها به‌دست آمد. با افزایش زمان آسیاکاری شدت و پهنای قله‌ها افزایش می‌یابد که به ترتیب ناشی از افزایش درصد فاز جدید و کاهش اندازه‌ی بلورک‌هاست. اندازه‌ی میانگین دانه‌ها با استفاده از تصاویر TEM تقریباً برابر ۲۰ nm است. وابستگی دمایی مقاومت ویژه و مغناطومقاومت نمونه‌ها در گستره دمایی ۷۷ تا ۳۰۰ K نشان می‌دهد که نمونه‌ها دارای گذار فلز – نارسانا هستند. دو سازوکار متفاوت رفتار مقاومت در دو گستره‌ی دمایی بالا و پایین دمای T_{M-I} را توضیح می‌دهد. بیشترین ضریب مغناطومقاومت در میدان ۱/۵ T و پیرامون دمای گذار فلز – نارسانا برای ترکیب $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ، برابر ۳۸٪ به‌دست آمد.

قدردانی

بودجه‌ی این پژوهش از محل طرح تحقیقاتی شماره ۶۳۰/پ مصوب شورای محترم پژوهشی دانشکده‌ی علوم پایه دانشگاه فردوسی مشهد تأمین شده است. بدین وسیله مولفین از آن شورای محترم قدردانی می نمایند.

مراجع

[1] Zhang Q., Saito F., *"Mechanochemical synthesis of $LaMnO_3$ from La_2O_3 and Mn_2O_3 powders"*, Journal of. Alloys and Compounds 297 (2000) 99–103.

[2] Muroi M., Street R., McCormick P.G., *"Enhancement of critical temperature in fine $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ particles prepared by mechanochemical processing"*, J. Appl. Phys. 87 (1999) 3424.

[3] Jonker G.H., van Santen J.H., *"Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure"*, Physica, 16 (1950) 337–349.

[4] Volger J., *"Further experimental investigations on some ferromagnetic oxidic compounds of manganese with perovskite structure"*, Physica, 20 (1950) 49–66.

[5] Cohn J.L., Peterca M., Neumeier J.J., *"Giant dielectric permittivity of electron-doped manganite thin films Ca(1-x)LaxMnO$_3$ (0<x<0.03)"*, J. Appl. Phys. 97 (2005) 34102.

[6] Muroi M., McCormick P.G., Street R., *"Surface spin disorder and exchange bias in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ nanoparticles synthesised by mechanochemical processing"*, Rev. Adv. Mater. Sci. 5 (2003)76–81.

[7] Jin S., Tiefel T.H., McCormack M., Fastnacht R.A., Ramesh R., Chen L.H., *"Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films"*, Science 264 (1994) 413.

[8] Padella F., Alvani C., Barbera A., Nenas G., Liberatore R., Varsano F., *"Mechanosynthesis and process characterization of nanostructured manganese ferrite"*, Mater. Chem. Phys. 90 (2005) 172–177.

[9] Taguchi H., Matsuda D., Nagano M., Tanihata K., Miyamoto Y., *"Synthesis of Perovskite-Type (La1−xSrx)MnO$_3$ (O ⩽X⩽ 0.3) at Low Temperature"*, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 201.

[10] Sanchez R.D., Rivas J., Vazquez-Vazquez C., Lopez-Quintela A., Causa M.T., Tovar M., Oseroff S., *"Giant magnetoresistance in fine particle of $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ synthesized at low temperatures"*, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 134.

[11] Browning V.M., Stroud R.M., Fuller-Mora W.W., et al., *"Magnetic and transport properties of radiation damaged $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ thin films"*, J. Appl. Phys. 83 (1998) 7070.

[12] Asamitsu A., Murimoto Y., Kumai R., Tomioka Y., Tokura Y., *"magnetostructural phase transitionsin $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ with controlled carrier density"*, Phys. Rev. B 54 (1996) 1716.

[13] Gaffet E., Bernard F., et al., *"some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis"*, J. Mater. Chem. 9 (1999) 305–309.

[14] Muroi M., Street R., McCormick P.G., *"Structural and Magnetic Properties of Ultrafine $La_{0.7}Ca_{0.3}MnOz$ Powders Prepared by Mechanical Alloying"*, J. Solid State Chem. 152 (2000) 503–510.

[15] Do Hung Manha, Nguyen Chi Thuana, Pham Thanh Phongb, Le Van Honga, Nguyen Xuan Phuca, *"Magnetic properties of $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ nanoparticles prepared by reactive milling"*, J. Alloys Compd. 479 (2009) 828–831.

[16] Bolarín A.M., sánchez F., Palomares S., Aguilar J.A., Torres-Villaseñor G., *"Synthesis of calcium doped lanthanum manganite by mechanosynthesis"*, J. Alloys Compd. 436 (2007) 335–340.

[17] Rivadulla F., Lopez M.A., *"Low field magnetoresistance effects in fine particles of* $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ *perovskites"*, J. of magnetism and magnetic materials, 221, (2000) 57-62.

[18] siwach P.K., Prasad R., Gaur A., *"Microstructure-magnetotransport correlation in* $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$*"*, J. Alloys Compd. 443 (2007) 26-31.

[19] Dinesen A.R., *"Magnetocaloric and magnetoresistive properties of* $La_{0.67}Ca_{0.33-x}Sr_xMnO_3$*"*, Risø-PhD-5 (2004).

[20] Manh D.H., Thuan N.C., Phong P.T., Hong L.V., Phu N.X., *"Magnetic properties of* $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ *nanoparticles prepared by reactive milling"*, Journal of Alloys and Compounds 479 (2009) 828–831.

[21] Lopez-Quintela M.A., Hueso L.E., Rivas J., Rivadulla F., *"Intergranular magnetoresistance in nanomanganites"*. Nanotechnology 14 (2003) 212–219.

[22] de Gennes P.G., *"Effects of double exchange in magnetic crystals"*, Phys. Rev. 118 (1960) 141.