



## ساخت نانوبلورک‌های $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 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 منگنیت‌های لانتانیوم جانشانی شده با کلسیم و استرانسیوم،  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) به روش فعال‌سازی مکانیکی ساخته شد. برای ساخت این منگنیت‌ها، اکسیدهای  $\text{CaO}$ ،  $\text{La}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  و  $\text{SrO}$  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 (بلورک‌ها) 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  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  بیشترین دمای گذار یعنی K ۱۹۰ را دارد، بیشینه درصد مغناطومقاومت (MR) منفی برای همین ترکیب پیرامون دمای K ۱۹۰ و میدان T ۱/۵، برابر ۳۸٪ است.

**واژه‌های کلیدی:** منگنیت‌ها، فعال‌سازی مکانیکی، مغناطومقاومت ابرغول‌آسا، گذار فلز - نارسانا.

### مقدمه

منگنیت‌ها با ساختار بلوری پروسکایت دسته‌ای از اکسیدهای منگنز با فرمول شیمیایی  $\text{REMnO}_3$  هستند که در آن RE یک عنصر سه ظرفیتی خاکی کمیاب مانند La، Pr، Nd یا Y است. به‌تازگی نانومواد منگنیت مانند  $\text{LaMnO}_3$  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 بسپلور منگنیت‌های با ظرفیت مخلوط را گزارش کرده‌اند [۳]. آن‌ها ساخت و ویژگی‌های مغناطیسی ترکیب‌های  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  را بررسی کردند. والگر در سال ۱۹۵۰ مغناطومقاومت، یعنی تغییر مقاومت ناشی از اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی را برای ترکیب  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  اندازه

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

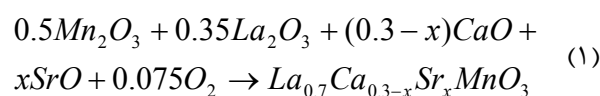
گرفت [۴]. نزدیک به دمای کوری این ترکیب یک مغناطومت منفی حدود ۸٪ نشان می‌دهد. به‌تازگی این پژوهش‌ها بر ویژگی‌های مغناطیسی و الکتریکی این مواد متمرکز شده، و بررسی‌های گسترده‌ای روی مغناطومت بزرگ (GMR) [۵] و امکان استفاده از این مواد به عنوان الکترودر سلول‌های سوختی اکسید-جامد [۶] انجام شده است. همه‌ی این منگنیت‌ها ویژگی‌های 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 یک‌ه)، جاننشانی 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 به کار می‌روند [۷].

برای ساخت منگنیت 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 مکانوشیمیایی (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 به کار 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  $CaO$ ،  $La_2O_3$  و مخلوط  $MnO_2$  و  $Mn_2O_3$  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 آسیاکاری 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  $Mn_2O_3$ ،  $CaO$ ،  $La_2O_3$  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  $MnO_2$  (۹۰٪، Merck) را به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $650^\circ C$  در هوا گرم کردیم، و پس از ۱۲ ساعت اجازه دادیم به آرامی خنک شود. پودرهای  $La_2O_3$  (۹۹٫۵٪، Merck)،  $CaO$  (۹۷٪، Loba Chemie)،  $SrO$  (۹۹٪، Aldrich) و  $Mn_2O_3$  با موازنه‌ی عنصری به صورت رابطه‌ی (۱)، برای تهیه‌ی ترکیب‌های مختلف با هم مخلوط شدند:



از آنجا که اکسید لانتانیم 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 لانتانیم را به مدت ۳ ساعت در هوا در دمای  $750^\circ C$  گرما دادیم. پس از خشک کردن اکسید لانتانیم، 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

1 - Solid-oxide fuel cell

2 - Mechanochemical process

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 به تدریج با افزایش زمان آسیاکاری، کاهش می‌یابد. بنابر شکل ۱(الف)، دیده می‌شود که پس از ۵ ساعت آسیاکاری قله‌ای نو وابسته به  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$  نزدیک به  $2\theta = 15^\circ$  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  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$  تهیه شده با آسیای گلوله‌ای، دیده شده‌اند [۱۵] و روند یکسانی برای هر چهار ترکیب دیده می‌شود. ترکیب‌های  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.7-3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  با  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$  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  $\text{Cu-K}\alpha$  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 مگناپت‌های لانتانیم، 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

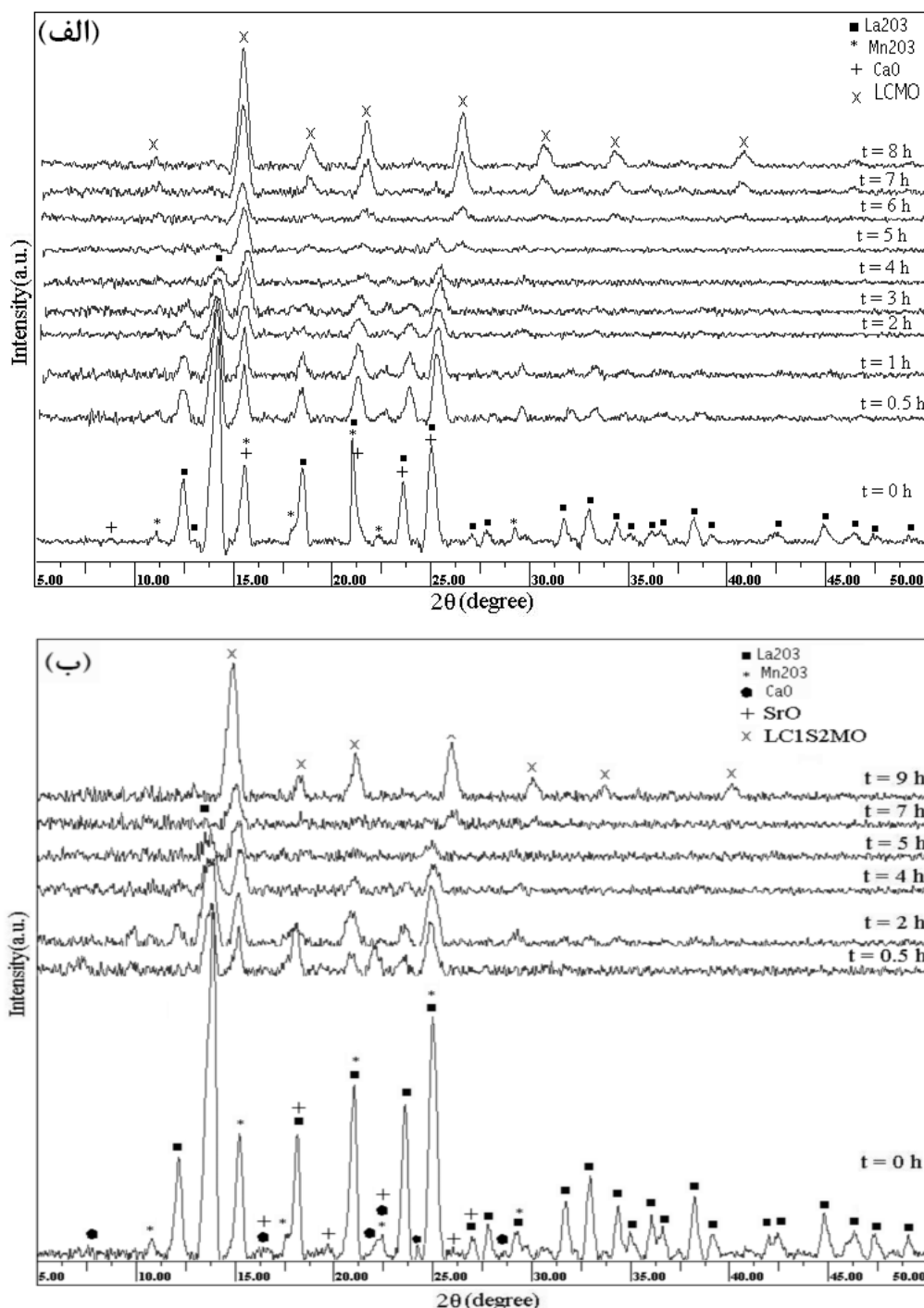
قطر ۱۱ mm، در آسیای فولادی SPEX 8000 (تقریباً با حجم  $52\text{cm}^3$ )، در دمای اتاق و فشار جو آسیا شدند. در ساخت همه‌ی نمونه‌ها نسبت وزنی پودر به گلوله یک به ده انتخاب شد. از آنجا که در طول آسیاکاری، ظرف حاوی پودر و گلوله‌ها بسیار گرم می‌شوند، آسیا کاری را که ۱۰ ساعت طول کشید پس از هر دوره‌ی ۳۰ دقیقه‌ای، 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 پراش-سنگ پرتو X (XRD) با قدرت تفکیک  $0.1^\circ$  درجه و تابش  $\text{Mo-K}\alpha$  ( $\lambda = 0.7093\text{\AA}$ ) استفاده شد. الگوهای پراش نمونه‌ها در دوره‌های آسیاکاری یاد شده، در دمای اتاق با پراش-سنگ پرتو X تهیه شد. این الگوها در گستره‌ی  $2\theta = 5-50^\circ$  با سرعت  $0.5^\circ/\text{s}$  درجه بر دقیقه و نیز الگوی پراش نمونه‌ی نهایی با پراش-سنگ پرتو X، با تابش  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ) گرفته شدند. برای به دست آوردن پارامترهای شبکه‌ی بلوری، از نرم‌افزار Fullprof استفاده شد. ورودی این نرم‌افزار، زاویه‌ی آغازی ( $2\theta$ )، 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.

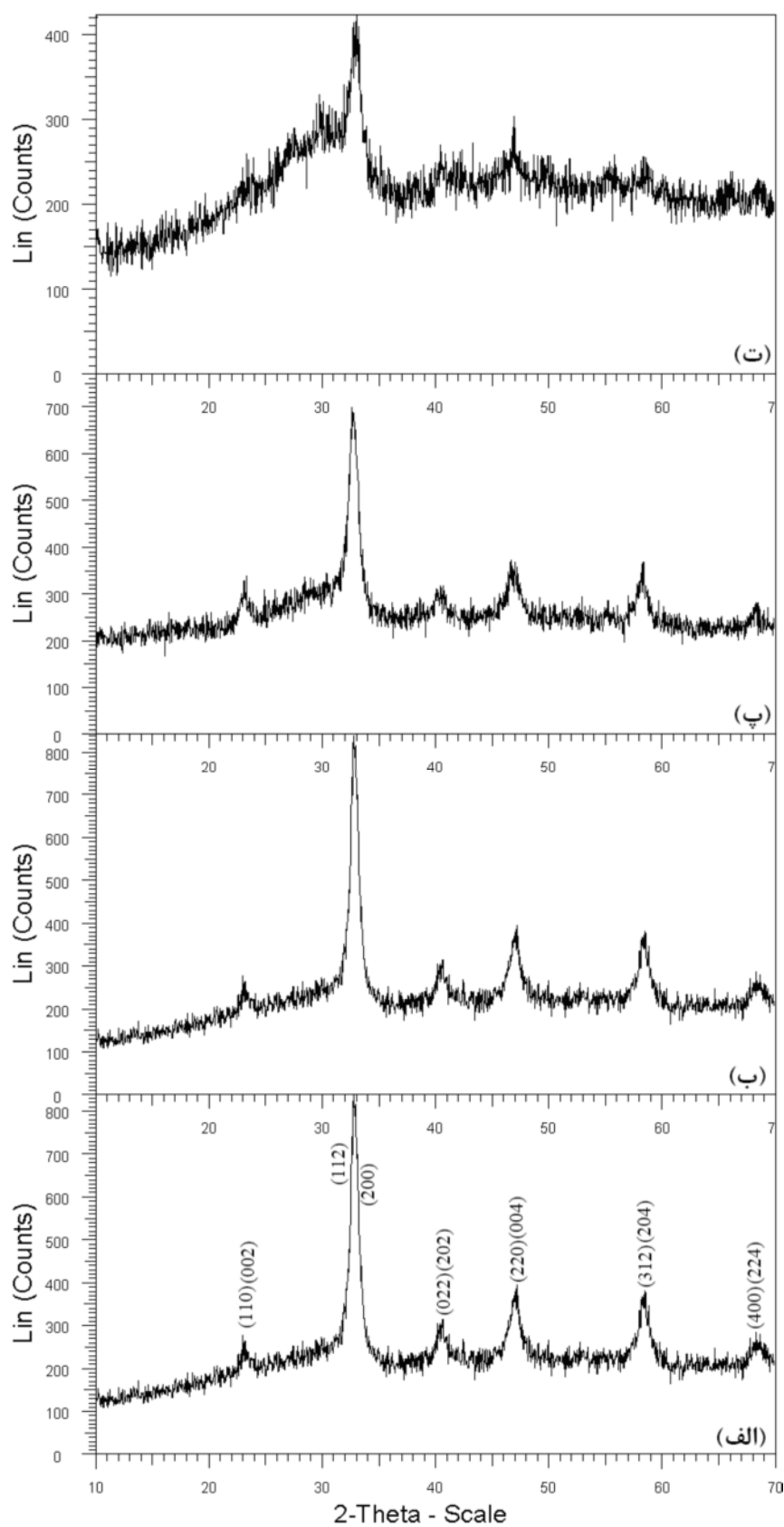
به منظور اندازه‌گیری مقاومت ویژه و مغناطومقاومت، از پودرهای ترکیب نهایی نمونه‌هایی به صورت قرص ساخته و به مدت دو ساعت در دمای  $900^\circ\text{C}$ ، در هوا، تفجوش شدند. با وجود این که ذرات پودر محصول نهایی بسیار ریز است، فشردن پودر و تشکیل قرص بی نیاز به چسب و تنها با قرار دادن پودر در فشار  $100\text{bar}$  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

استفاده شد. براساس این داده‌ها تمام ترکیب‌ها دارای ساختار بلوری راستگوشی (اورتورومبیک) با گروه فضایی Pbnm است و جانشانی استرانسیوم گروه فضایی را تغییر نمی‌دهد و به صورت تغییر پارامترهای شبکه ظاهر می‌شود. این داده‌ها با گزارش دیگران همخوانی خوبی دارند [۱۶].

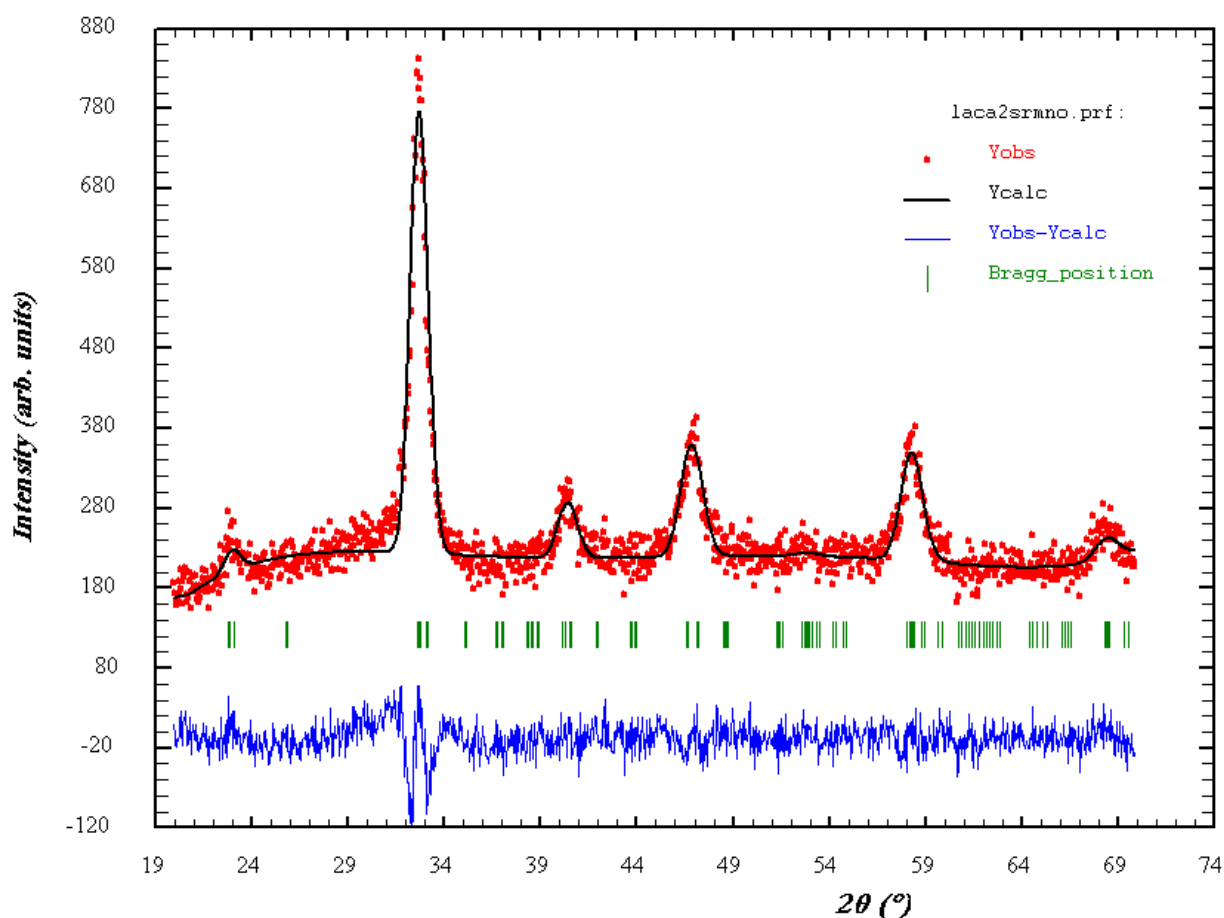
آسیاکاری ممکن است با ترکیب‌های دیگر متفاوت باشد. قله‌های پراش پهنای زیادی دارند که ناشی از اندازه‌ی ریز بلورک‌هاست، و در نتیجه نمی‌توان فازهای گوناگون را به‌طور دقیق تشخیص داد. داده‌های به‌دست آمده از نرم‌افزار Fullprof در جدول ۱ خلاصه شده‌اند. از مدل شبه ویت برای تحلیل داده‌ها



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو X از پودر مخلوط اکسیدهای آسیاکاری شده برای دوره‌های گوناگون آسیاکاری (الف)  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (ب)  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ . ( $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.7093 \text{ \AA}$ )



شکل ۲ الگوهای پراش چهار ترکیب نهایی (الف)  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ، (ب)  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ، (پ)  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  و (ت)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  به ترتیب پس از ۸، ۹، ۱۰ و ۱۰ ساعت آسیاکاری ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ ).



شکل ۳ الگوی پراش پرتو X ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ ) ترکیب  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  پس از ۸ ساعت آسیاکاری، بهینه شده با نرم افزار Fullprof.

جدول ۱ پارامترهای شبکه و میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها.

ترکیب منگناتیت	زمان آسیاکاری	میانگین اندازه‌ی بلورک (nm)XRD	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
$\text{rMnO}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{La}$	۸ ساعت	۲۰	۵/۴۵۹۳	۵/۴۶۴۹	۷/۷۱۳۵	۲۳۰/۱۲۸
$\text{rMnO}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{La}$	۹ ساعت	۱۵	۵/۴۵۹۷	۵/۴۶۳۹	۷/۷۲۳۱	۲۳۰/۳۹۰
$\text{rMnO}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{La}$	۹ ساعت	۱۴	۵/۴۵۰۳	۵/۴۶۹۹	۷/۷۲۸۳	۲۳۰/۳۹۷
$\text{rMnO}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{La}$	۱۰ ساعت	۹	۵/۴۶۴۹	۵/۴۵۹۹	۷/۷۳۵۱	۲۳۰/۸۰۲

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  $k = 1$  انتخاب شد که مستقل از ریخت-شناختی خاص است.  $\lambda$  طول موج تابشی،  $\theta$  زاویه‌ی براگ و  $W$

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

$$D = \frac{k\lambda}{W \cos \theta} \quad (2)$$

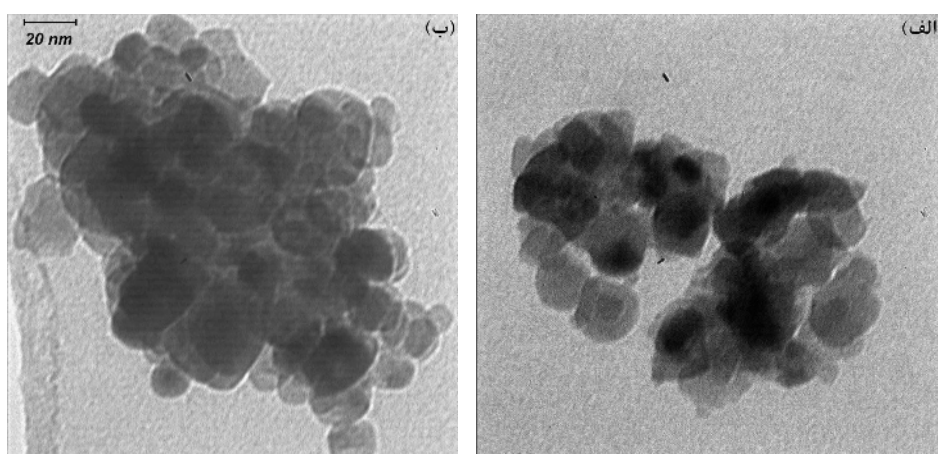
متفاوت قرار می‌گیرد.

زیر دمای  $T_{M-I}$  همه‌ی نمونه‌ها رفتار فلزگونه دارند و با افزایش دما، مقاومت الکتریکی نیز افزایش می‌یابد. حالت پایه‌ی ساختار الکترونی Mn سه‌ظرفیتی و چهارظرفیتی به ترتیب به صورت  $3d^3$  و  $3d^4$  اند. پنج مدار  $d$ ، که هر یک می‌توانند با دو الکترون با اسپین‌های بالا و پایین پر شوند، با میدان بلوری هشت‌وجهی حاصل از شش یون اکسیژن پیرامون یون Mn، شکافته می‌شوند. این شکافتگی، مدارهای  $d$  را به مدارهای انرژی پایین  $t_{2g}$  با تبهگنی سه‌گانه، ( $d_{xy}$ ،  $d_{yz}$ ، و  $d_{zx}$ )، و مدارهای انرژی بالا  $e_g$  با تبهگنی دوگانه، ( $d_{x^2-y^2}$ ،  $d_{z^2-r^2}$ )، رده‌بندی می‌کند. از این رو، پیکربندی الکترونی  $\text{Mn}^{3+}$  به صورت  $t_{2g}^3 e_g^1$  و  $\text{Mn}^{4+}$  به صورت  $t_{2g}^3$  است. رسانش با الکترون‌های  $e_g$  صورت می‌گیرد. در این گستره‌ی دمایی، ترکیب فرومغناطیس است (معمولاً دمای گذار مغناطیسی  $T_C$  بیشتر از  $T_{M-I}$  است) و اسپین یون‌های  $\text{Mn}^{3+}$  و  $\text{Mn}^{4+}$  همسایه هم‌راستا و موازی‌اند. نظریه‌ی تبادل دوگانه<sup>۳</sup> زبر رفتار مقاومت الکتریکی نمونه را در این گستره توضیح می‌دهد. الکترون  $e_g$  مدار  $3d$  یون  $\text{Mn}^{3+}$  از راه یون اکسیژن میانی، به یون  $\text{Mn}^{4+}$  همسایه منتقل می‌شود. به دلیل جفت شدگی هوند در جای یون  $\text{Mn}^{3+}$ ، اسپین الکترون‌های  $e_g$  و  $t_{2g}$  هم‌راستا خواهند بود. از آن‌جا که راستای اسپین الکترون در انتقال بین یون‌های Mn همسایه تغییر نمی‌کند، نتیجه می‌گیریم که انتقال الکترون، به اسپین یون  $\text{Mn}^{4+}$  همسایه وابسته است. بنابراین رابطه‌ی نزدیک بین ترابری الکتریکی و نظم مغناطیسی در این ترکیب-ها برقرار خواهد شد. انتقال الکترون بین دو یون Mn با  $\cos(\theta/2)$  متناسب است [۲۲] که  $\theta$  زاویه بین دو اسپین یونی است. با کاهش دما به علت برقراری نظم فرومغناطیسی اسپین-های Mn،  $\theta$  کاهش یافته و انتقال الکترون بهتر صورت می‌گیرد. بالای دمای  $T_{M-I}$ ، نمونه رفتار نارسانا گونه دارد و با افزایش دما، مقاومت کاهش می‌یابد. کاهش نمایی (exp) مقاومت در این گستره با رسانش به‌وسیله‌ی پلارون‌های مغناطیسی و پرش گرمایی تفسیر می‌شود.

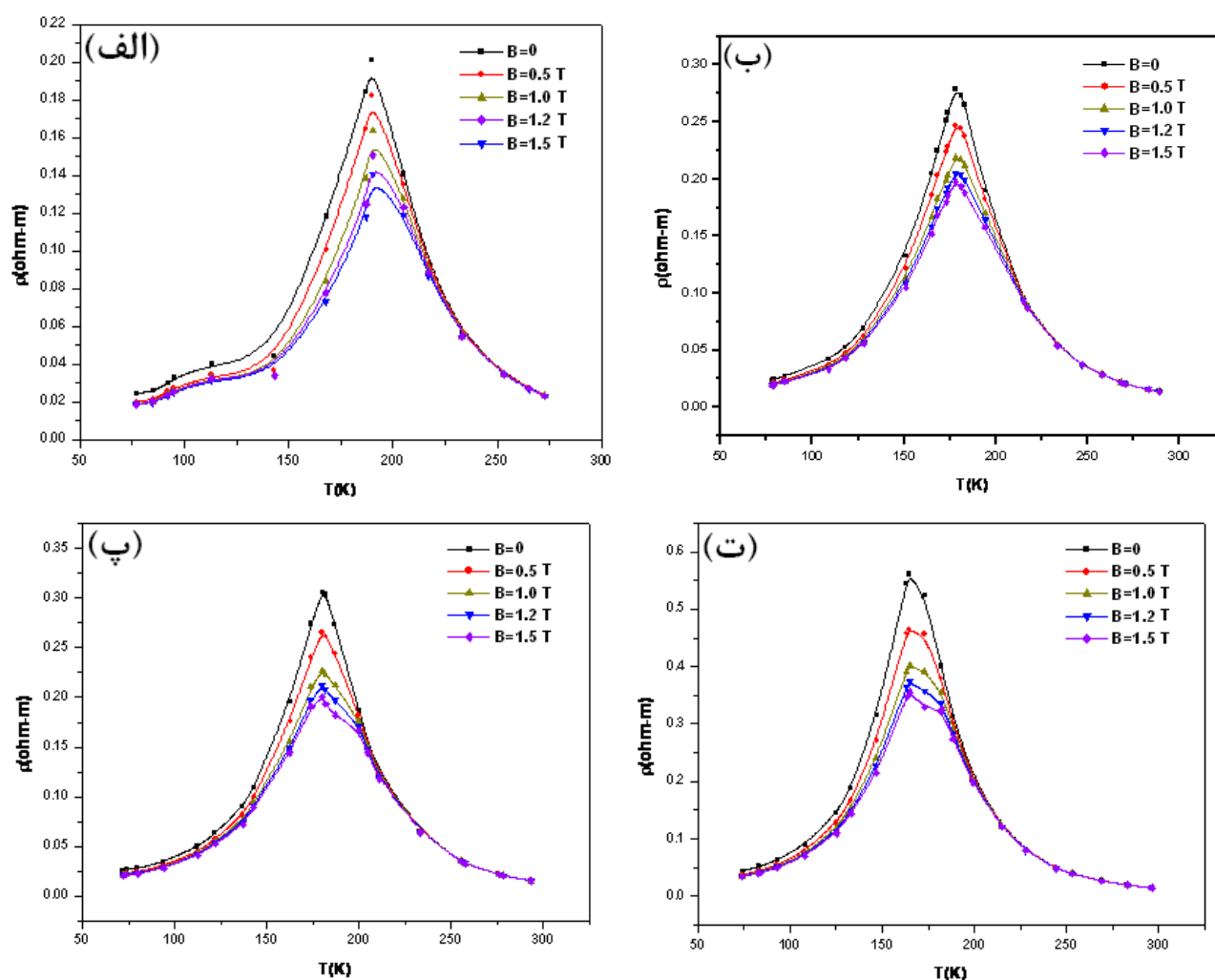
پهنای قله در نیم‌شدت است. در شکل‌های ۴ الف و ب تصویرهای TEM وابسته به دو ترکیب نهایی با  $x = 0$  و  $x = 0.1$  نشان داده شده‌اند. با توجه به میانگین اندازه بلورک‌ها که با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شده‌اند (جدول ۱) و ابعاد ذرات دیده شده در تصاویر TEM که تقریباً برابرند، می‌توان نتیجه گرفت که هر یک از دانه‌ها یا ذرات پودر به صورت یک تک‌بلور (بلورک) است.

### ویژگی‌های مغناطوس‌ترابری

وابستگی دمایی مغناطوس‌مقاومت ویژه‌ی الکتریکی نمونه‌ها را در شکل ۵ نشان داده‌ایم. گذار فلز - نارسانا برای تمام ترکیب‌ها دیده شد. در پژوهش‌های انجام شده روی این ترکیب‌ها، البته با روش‌های سنتز دیگر، دمای  $T_{M-I}$  بیشتر از این مقدار گزارش شده است [۱۷، ۱۸]. این امر به علت اختلاف در روش ساخت و ایجاد نقص‌های ساختاری ناشی از آسیاکاری است. در این ترکیب‌ها، کاهش اندازه ذرات موجب افزایش نقص‌ها و تخلخل می‌شود و نسبت سطح به حجم دانه‌ها را زیاد می‌کند. افزایش نقص‌ها و تخلخل موجب کاهش  $T_C$  و در نتیجه کاهش  $T_{M-I}$  می‌شود، در حالی که افزایش سطح به حجم دانه‌ها امکان پدیدار شدن GMR و CMR در میدان‌های نه چندان قوی را فراهم می‌آورد. از مقالاتی که در رابطه با اثر جانشانی یون‌های  $\text{Ca}^{2+}$  با  $\text{Sr}^{2+}$  و اندازه‌ی دانه، در این ترکیب‌ها منتشر شده‌اند، این نتایج به‌دست آمده‌اند: با افزایش جانشانی استرانسیوم دمای گذار فلز - نارسانا و مقاومت الکتریکی افزایش می‌یابد [۱۹]. با افزایش زمان آسیاکاری، اندازه‌ی ذرات کاهش می‌یابد و با کاهش اندازه ذرات، نسبت سطح به حجم دانه‌ها افزایش یافته و مغناطوس‌مقاومت غیرذاتی زیاد می‌شود [۲۰]. با کاهش اندازه ذرات، دمای گذار فلز - نارسانا برای این ترکیب‌ها را کاهش می‌دهد [۲۱]. آنچه که در جدول ۲ آمده است با این نتایج سازگار است. در واقع با افزایش جانشانی استرانسیوم باید چنان که در نمونه‌ی دوم و سوم، با زمان آسیاکاری یکسان، دیده می‌شود،  $T_{M-I}$  افزایش یابد. ولی از آن‌جا که برای تمام نمونه‌ها زمان آسیاکاری یکسان نبود، میانگین اندازه‌ی دانه متفاوتی نیز حاصل شده است و در نتیجه  $T_{M-I}$  تحت تأثیر اندازه‌ی دانه‌های



شکل ۴ تصاویر TEM وابسته به (الف) ترکیب  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  پس از ۸ ساعت آسیاکاری، میانگین اندازه‌ی دانه‌ها ۲۰ nm و (ب) ترکیب  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  پس از ۹ ساعت آسیاکاری، میانگین اندازه‌ی دانه‌ها ۱۵ nm.





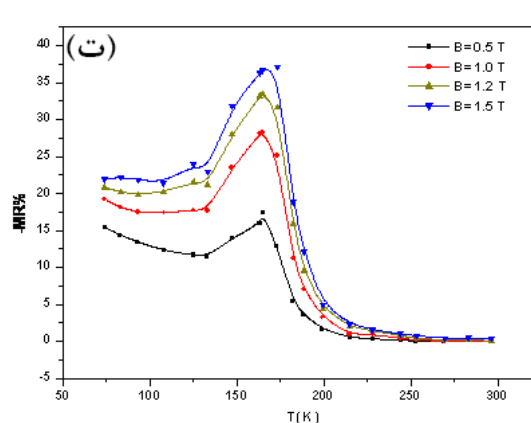
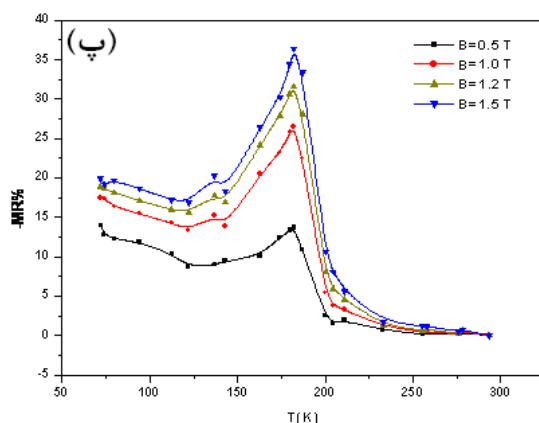
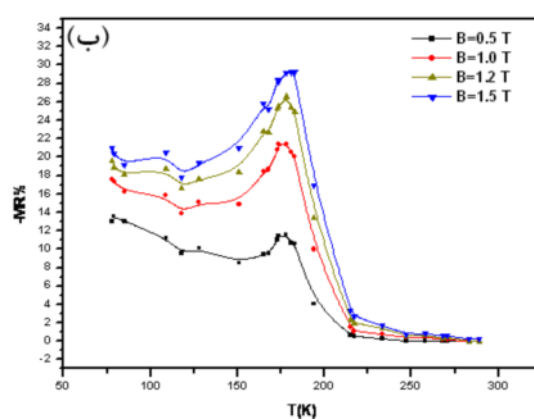
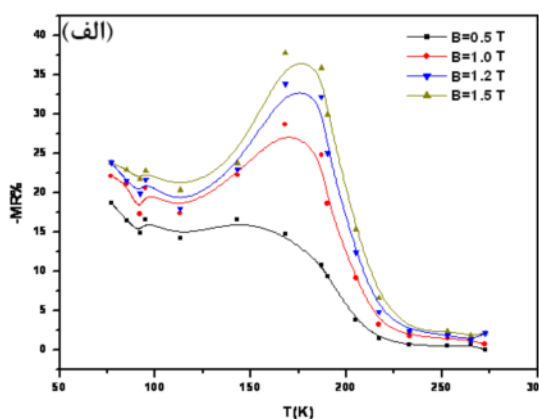
شکل ۵ وابستگی دمایی مقاومت ویژه در حضور میدان مغناطیسی  $T = 0.5, 1.0, 1.2, 1.5$  T برای ترکیب (الف)  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ، (ب)  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ، (پ)  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  و (ت)  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

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

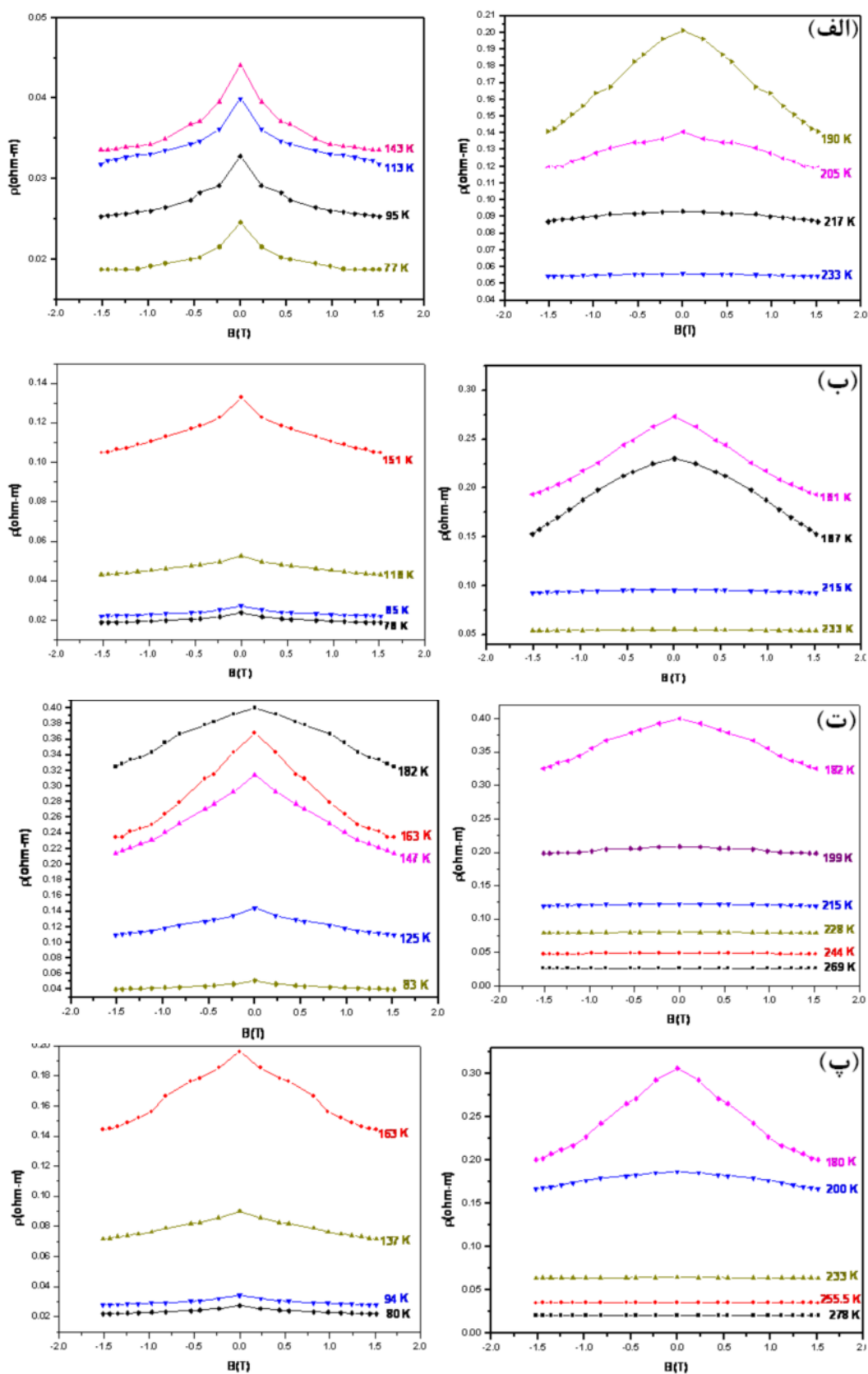
ترکیب منگنایت	زمان آسیاکاری	$T_{M-I}(K)$	$\rho_{\max}(\text{ohm-m})$	$MR_{\max}$
$\text{rMnO}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{La}$	۸ ساعت	۱۹۰	۰.۲۰	٪۳۸
$\text{rMnO}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{La}$	۹ ساعت	۱۷۸	۰.۲۸	٪۲۹
$\text{rMnO}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.6}\text{La}$	۹ ساعت	۱۸۰	۰.۳۱	٪۳۶
$\text{rMnO}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{La}$	۱۰ ساعت	۱۶۵	۰.۵۶	٪۳۷

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 کار بست 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.

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  $T = 0.5, 1.0, 1.2, 1.5$  T برای چهار ترکیب  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  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



شکل ۶ وابستگی دمایی مغناطوسمقاومت نسبی در میدان مغناطیسی  $B = 0.5, 1, 1.2, 1.5$  T برای ترکیب (الف)  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ، (ب)  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ ، (پ)  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  و (ت)  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$



شکل ۷ وابستگی مقاومت ویژه به میدان مغناطیسی در دماهای مختلف برای ترکیب (الف)  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ، (ب)  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ ، (پ)  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  و (ت)  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (بالای دمای گذار سمت راست، زیر دمای گذار سمت چپ).

## برداشت

در این پژوهش موفق شدیم ترکیب‌های  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  با  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$  را به روش فعال سازی 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 به دست 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 - نارسا 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 - نارسا برای ترکیب  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ، برابر ۳۸٪ به دست 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 می‌نمایند.

## مراجع

- [5] Cohn J.L., Peterca M., Neumeier J.J., "Giant dielectric permittivity of electron-doped manganite thin films  $\text{Ca}(1-x)\text{La}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < x < 0.03$ )", J. Appl. Phys. 97 (2005) 34102.
- [6] Muroi M., McCormick P.G., Street R., "Surface spin disorder and exchange bias in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  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  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) 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  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  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  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films", J. Appl. Phys. 83 (1998) 7070.
- [12] Asamitsu A., Murimoto Y., Kumai R., Tomioka Y., Tokura Y., "magnetostructural phase transitions in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  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  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  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  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  nanoparticles prepared by reactive milling", J. Alloys Compd. 479 (2009) 828–831.
- [1] Zhang Q., Saito F., "Mechanochemical synthesis of  $\text{LaMnO}_3$  from  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  powders", Journal of Alloys and Compounds 297 (2000) 99–103.
- [2] Muroi M., Street R., McCormick P.G., "Enhancement of critical temperature in fine  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  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.

- 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.
- [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