



بررسی‌های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات پروسکایت $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (x = ۰/۰، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱/۰)

احمد قلیزاده*

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان

(دریافت مقاله: ۹۲/۴/۲۲، نسخه نهایی: ۹۲/۸/۱۸)

چکیده: در این کار، خواص ساختاری و مغناطیسی ترکیب‌های $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (x = ۰/۰، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱/۰) بررسی شدند. بررسی‌های ساختاری نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو X شاهدی برای یک ساختار لوزی رخ با گروه فضایی $3c-R$ است. افزایش خیلی کم حجم شبکه‌ای برای مقادیر $0.5 \leq x \leq 0.75$ پیشنهاد می‌کند که جانشینی Co^{+3} در شبکه به صورت گرفته است در حالی که کاهش شدید حجم $x > 0.5$ در این است که جانشینی Co^{+3} در شبکه به صورت گرفت. نتایج اندازه‌گیری‌های مغناطیسی، برهم‌کنش فرومغناطیسی شدید $\text{Mn}^{+4} - \text{Co}^{+2}$ در گسترهٔ تراکم ($x \leq 0.5 < 0.0$) را نشان می‌دهند در حالی که برهم‌کنش پادفرومغناطیسی $\text{Mn}^{+3} - \text{Co}^{+3}$ و $\text{Mn}^{+2} - \text{Co}^{+2}$ بتدريج در تراکم‌های بالاتر Co^{+3} جایگزین می‌شود.

واژه‌های کلیدی: ترکیبات منگنایت – کبالتایت؛ تبدیل شبکه‌ای شش‌گوشی به لوزی رخ؛ برهم‌کنش‌های مغناطیسی

نیز مقایسه با نمونه‌ی پادفرومغناطیس $\text{LaMn}(\text{Co})\text{O}_3$ نارسانا می‌توان توضیح داد. در این ترکیبات، گذار فرو-پارا که با یک گذار رسانا-نارسانا در زیر دمای کوری رخ می‌دهد ($T_C < 350$) با توجه به برهم‌کنش تبادلی دوگانه بین یون‌های $\text{Co}^{+3} - \text{Co}^{+4}$ $\text{Mn}^{+4} - \text{Mn}^{+3}$ توضیح داده شده است. این در حالی است که خاستگاه رفتار فلزگونه‌ی فرومغناطیس قوی در نمونه‌های بس‌بلور $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ پیدايش برهم‌کنش‌های فرومغناطیس $\text{Mn}^{+3} - \text{Mn}^{+4}$ یا $\text{Mn}^{+4} - \text{Co}^{+2}$ گزارش شده است [۴]. نمونه‌های بس‌بلور $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ که در آن برای x مقادیر ۰/۰، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱/۰ انتخاب شد به روش سیترات تهیه شدند و خواص ساختاری و مغناطیسی این ترکیبات به منظور تعیین دقیق نوع برهم‌کنش های موجود بررسی شدند.

مقدمه

ترکیب $\text{LaMn}(\text{Co})\text{O}_3$ یک نارسانای پادفرومغناطیس است چون فاقد $(\text{Co}^{+4})\text{Mn}^{+4}$ است، جانشینی یون La با عنصر دوظرفیتی مانند Sr ، یون‌های $\text{Mn}(\text{Co})$ سه ظرفیتی، به مخلوطی از یون‌های Mn^{+3} و Mn^{+4} و $(\text{Co}^{+4})\text{Mn}^{+3}$ تبدیل می‌شوند [۱]. ترکیبی از یون‌های کبالت و منگنز را با نام منگنایت-کبالتایت با فرمول عمومی $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ می‌شناسند. آزمایش‌های انجام شده روی نمونه های بس‌بلور $\text{La}_{1-y}\text{M}_y\text{Mn}(\text{Co})\text{O}_3$ رفتار عایق گونه پادفرومغناطیس را در مقادیر کم و زیاد y و رفتار فرومغناطیس فلزگونه‌ی را در غلظت $y \approx 1/3$ نشان می‌دهد [۲-۳]. خواص مغناطیسی این دسته از ترکیبات را با مشاهدهٔ تغییرات منحنی‌های مغناطش (در مورد وجود برهم‌کنش‌ها و نظم‌های موجود) و مغناطومقاومت (پیدايش رفتار فلزی) $\text{La}_{1-y}\text{M}_y\text{Mn}(\text{Co})\text{O}_3$ و

* نویسنده مسئول، تلفن-نمبر: ۰۲۳۲ ۵۲۳۵۳۱۳، پست الکترونیکی: gholizadeh@du.ac.ir; ah_gh1359@yahoo.com

نشان می‌دهد که در تمامی نمونه‌ها فاز پروسکایت با ساختار لوزی رخ و گروه فضایی $R-3c$ تشکیل شده است. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های کلسینه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، تشکیل فازهای ناخالصی را نفی می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که بهترین پراش با کمترین اختلاف انجام شده است. با توجه به گزارش‌های پیشین در مورد ساختار و گروه فضایی ترکیبات $LaCoO_3$ و $LaMnO_3$ با ساختار لوزی رخ و گروه فضایی $R-3c$ می‌توان صحت پراش الگوهای پراش نمونه‌ها را به وسیله‌ی ساختار لوزی رخ و گروه فضایی $R-3c$ نتیجه گرفت [۶، ۷]. ساختهای میلر دسته صفحات ساختار شش گوشی در محل قله‌های متاخر الگوی پراش ترکیب $LaMnO_3$ نوشته شده است.

به طور کلی ساختار لوزی رخ به عنوان یاخته‌ی یکه‌ی ساختار شش گوشی است و در بلوشناسی لازم است ساختهای یکه، موضوع بحث باشد. مرسوم است که نخست الگوهای پراش به وسیله‌ی ساختار شش گوشی پراش شوند و سپس پارامترهای شبکه‌ای ساختار لوزی رخ با استفاده از روابط تبدیل از پارامترهای شبکه‌ای شش گوشی محاسبه شود. روابط تبدیل در معادلات زیر داده شده‌اند.

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2\sqrt{3 + \left(\frac{c}{a_H}\right)^2}} \quad (1)$$

$$a_r = \frac{1}{3} \sqrt{3a_H^2 + c^2}$$

که در آن‌ها a_r و α عبارتند از پارامترهای شبکه‌ی یاخته‌ی یکه لوزی رخ و c و a_H پارامترهای شبکه‌ای یاخته‌ی یکه شش‌گوشی.

روش بررسی

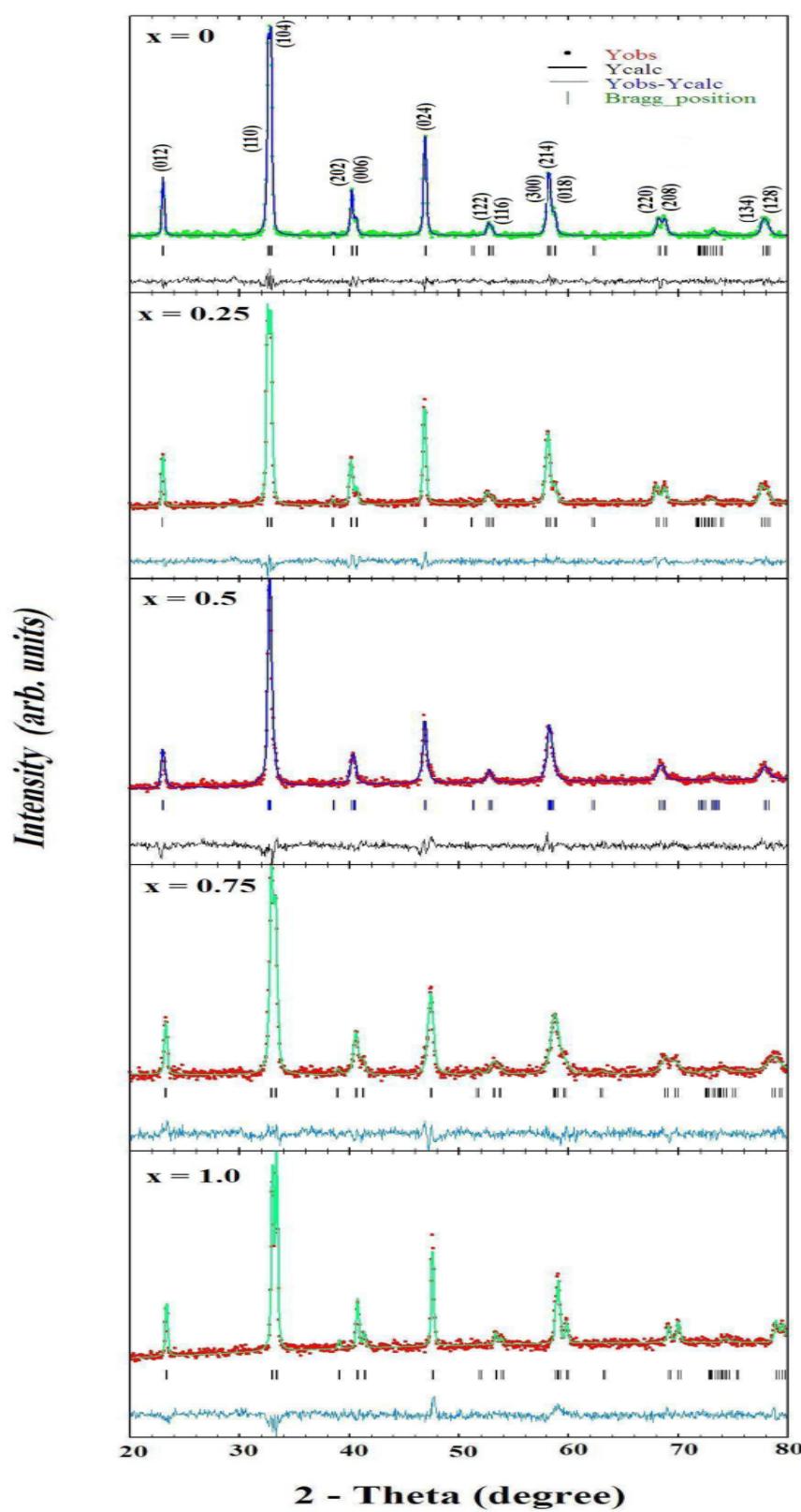
نمونه‌های $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ که به ترتیب x در آن‌ها برابر است با $0,0, 0,25, 0,5, 0,75$ و $1,0$ ، به روش سیترات تهیه شدند. مواد اولیه استفاده شده در ساخت این پروسکایت‌ها، نمک‌های $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ، $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ و اسید سیتریک، به عنوان عامل تعیقی از شرکت مرک خردباری شده است. بنابر این روش، محلولی از نمک‌های نیترات لانتانیم، نیترات منگنز، نیترات کبالت و اسید سیتریک به نسبت‌های مولی معین در 20 میلی‌لیتر آب تهیه شد (جدول ۱). یک مول اسید سیتریک استفاده شده در این روش برابر است با مجموع مول یون‌های نیترات است [۵]. تمامی محاسبات برای تهیه 3 گرم کاتالیزور انجام شد. الگوهای پراش پرتو X پودری برای نمونه‌ها با استفاده از سیستم $Bruker CuK\alpha$ در دمای اتاق با دقت $2\theta = 0,06^\circ$ ثبت شد. تحلیل سرستی‌های ساختاری الگوهای پراش پرتو X نمونه‌ها شامل درصد فازهای ناخالصی، محاسبه پارامترهای شبکه‌ای یاخته‌ی یکه با استفاده از نرم افزارهای *Fullprof* و *Xpert* به روش ریت ولد انجام شد. اندازه دانه‌ها با استفاده از *TEM* بدست آمد. خواص مغناطیسی نمونه‌ها با اندازه‌گیری حلقه پسماند در دمای K و در میدانی T 5 و نیز اندازه‌گیری مغناطیسی اعمال شده T 1000 Oe با *Quantum Design MPMS Squid magnetometer* بررسی شد.

بحث و بررسی

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده در این پژوهش، پس از 5 ساعت کلسینه شدن در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، در شکل ۱ نشان داده شد. نتایج حاصل از الگوی پراش

جدول ۱ نسبت‌های مولی محاسبه شده از مواد اولیه برای تهیه نمونه‌های $LaMn_{1-x}Co_xO_3$

نمونه	مول اسید سیتریک	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	مول
$x = 0,0$	$0,0620$	$0,0124$	$0,0124$	-	
$x = 0,25$	$0,0620$	$0,01235$	$0,0093$	$0,0031$	
$x = 0,5$	$0,0615$	$0,0123$	$0,013$	$0,00615$	
$x = 0,75$	$0,0613$	$0,0123$	$0,0031$	$0,0092$	
$x = 1,0$	$0,0610$	$0,0122$	-	$0,0122$	

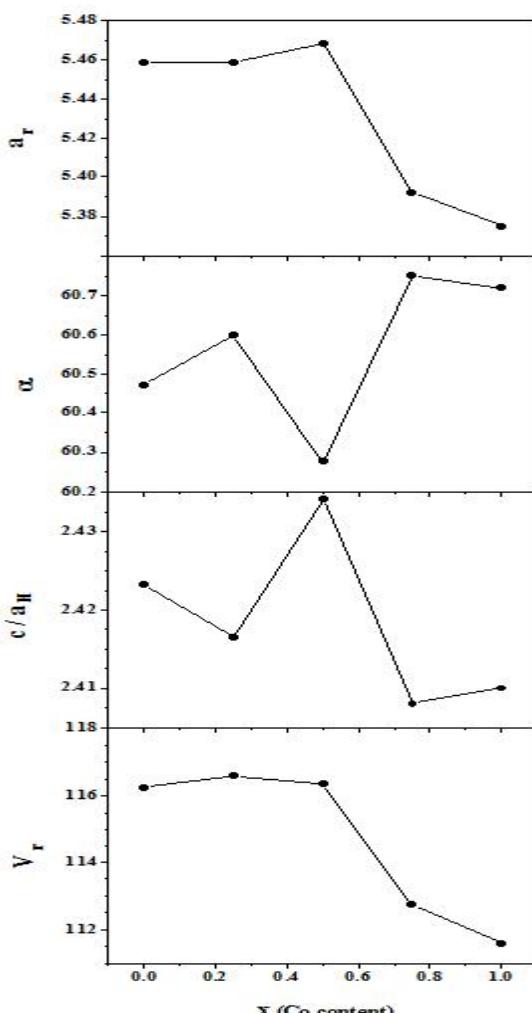


شکل ۱ الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ که در آن‌ها x با مقادیر $0.0, 0.25, 0.5, 0.75$ و 1.0 برابر است. نقطه‌ها، داده‌های خام مربوط به الگوی پراشی را نمایش می‌دهند. خط پر، الگوی پراش محاسبه شده را نمایش می‌دهد. خطوط عمودی، مکان قله‌های برآگ را به ترتیب برای ساختارهای شش‌گوشی با گروه فضایی $-3c$ نشان می‌دهند. پایین‌ترین منحنی، اختلاف بین الگوی پراش داده‌های خام و محاسبه شده است.

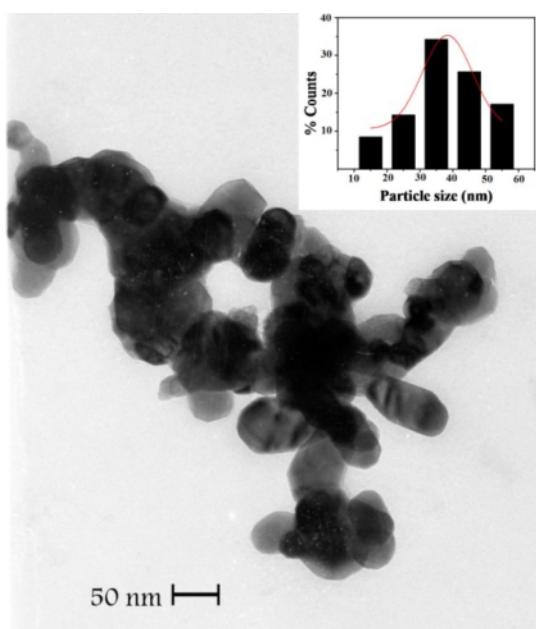
و ایچش ساختار لوزی رخ به ساختار مکعبی است. ساختار مکعبی کامل با $c/aH = 60^\circ$ (یا $\alpha = 2/45$) به دست می‌آید، بنابراین نمونه‌ی $x = 0.5$ با مقدار α نزدیک به 60° و مقدار Mn^{+3} بزرگتر، به دلیل کاهش اثر یان-تلر ناشی از کاهش Mn^{+3} ساختاری نزدیک به مکعبی دارد. بهتر است که این ساختارهای نزدیک به مکعبی را به صورت شبه مکعبی تعریف کنیم. این پدیده قبلاً در مورد ساختار $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ نیز با کاهش اندازه‌ی ذرات مشاهده شده است که به کاهش اثر یان-تلر در این ترکیبات نسبت داده شده است [۶].

تصویر TEM در شکل ۳ تشکیل نانو کاتالیزور با ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد. با رسم نمودار توزیع اندازه‌ی ذرات و برآذش آن با توزیع لگاریتم نرمال، میانگین اندازه‌ی ذره برای $LaMnO_3$ مقدار ۳۷ نانومتر به دست آمد.

نتایج پارامترهای شبکه‌ی c/aH , α , ar و V_r ساختار لوزی رخ تمام نمونه‌ها به ترتیب در شکل ۲ بر حسب محتوای کیالت رسم شده‌اند. حجم یاخته‌ی یکه شش‌گوشی سه برابر حجم یاخته‌ی یکه لوزی رخ است. عدم تغییر حجم شبکه‌ای برای نیمه‌ی اول سری $x \leq 0.5$ را پیشنهاد می‌کند که جانشینی Co^{+2} در شبکه به صورت $Co^{+2} (70 pm)$ صورت می‌گیرد. ولی کاهش شدید حجم برای نیمه‌ی دوم سری $x > 0.5$ پیشنهاد می‌کند که جانشینی $Co^{+3} (60 pm)$ در شبکه به صورت $Co^{+3} (60 pm)$ انجام می‌شود. ولی برای تعیین دقیق نوع یون‌های Co و Mn باید ارتباطی بین نتایج ساختاری و مغناطیسی برقرار کرد. هر چند بنابر نتایج NMR گزارش شده در ترکیب $LaMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$ در همسایگی هسته Mn^{+4} ، تعداد ۴، ۵ و ۶ هسته Co^{+2} قرار می‌گیرد که تعداد نزدیک‌ترین همسایه، ۶ هسته Co^{+2} است [۷]. تغییرات مشاهده شده در ثابت‌های شبکه، شاهدی بر



شکل ۲ رفتار ثابت‌های شبکه‌ای $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ نمونه‌های V_r و حجم واحد یکه c/aH , α , ar و V_r

شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و نمودار ستونی توزیع اندازه‌ی ذرات کاتالیست LaMnO_3

منحنی $M-H$ نمونه‌ها، در شکل ۵ آورده شده است. مقادیر مغناطش اشباعی تمام نمونه‌ها از برازش منحنی $M-T$ با معادله‌ی نزدیک شدن به اشباع [۱۰] با معادله زیر:

$$M(H) = M_s \left[1 - (A/H) - (B/H^2) - (C/H^3) \right] + \chi H + EH^{1/2} \quad (2)$$

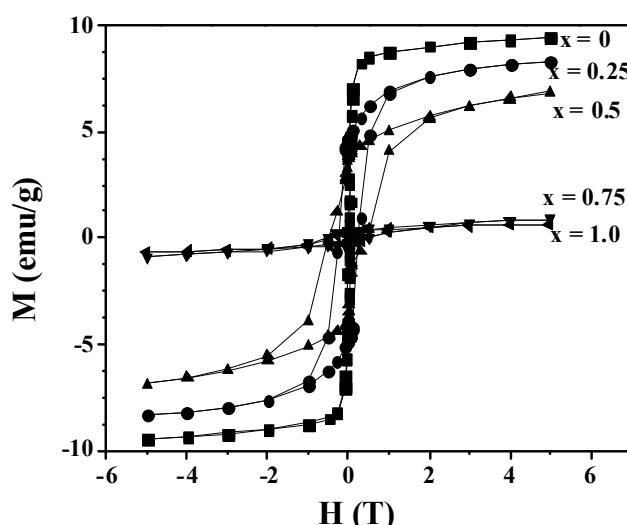
تعیین شد که نتایج در جدول ۲ ارائه شده‌اند. در معادله‌ی (۲)، C, B, A, MS, E, χ به ترتیب مغناطش اشباع، پارامتر نایکنواختی، فاکتور متناسب با K ثابت ناهمسانگردی، فاکتور متناسب با K' پذیرفتاری و فاکتور موج اسپینی هستند. به عنوان مثال نتیجه برازش منحنی $M-H$ با معادله‌ی (۲) برای نمونه‌ی متناظر با $x = 0$ در شکل ۶ نشان داده شده است. مقادیر ثابت‌های معادله برای این ترکیب نیز در جدول مربوط به شکل قید شده است. چنانکه در جدول ۲ مشاهده می‌شود، مقادیر مغناطش اشباع نمونه‌ها با افزایش میزان کبالغ، کاهش می‌یابد. همچنین مقادیر مغناطش اشباع سری اول جانشانی $\leq x \leq 0.5$ چندین برابر سری دوم $> x > 0.5$ هستند.

اندازه‌گیری‌های ساختاری، مغناطیسی و نتایج مرجع [۷]، جانشینی‌یون‌های Co^{2+} و Co^{3+} را با Mn به ترتیب برای $x \leq 0.5$ و $x > 0.5$ پیشنهاد می‌کنند. بنابراین می‌توان فرمول نمونه‌ی $\text{La}_x \text{Mn}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{O}_3$ برآورد کرد. مقادیر بزرگتر

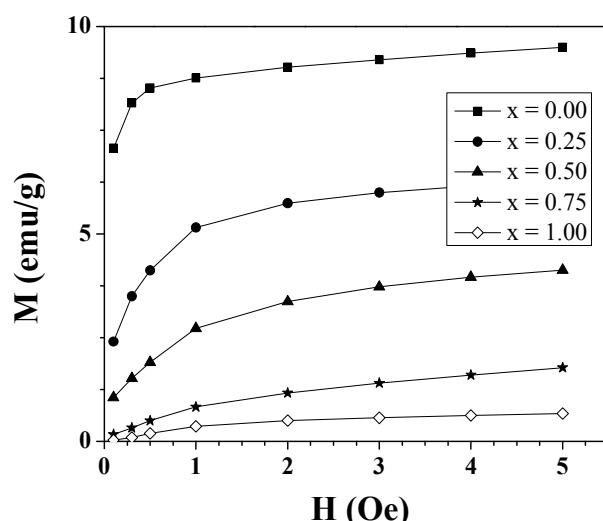
منحنی‌های پسماند نمونه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. منحنی‌های، حلقه‌ی پسماند شکل ۵ را نشان می‌دهند که عبارتند از یک میدان وادرندگی HC (تقاطع با محور x) و یک مغناطش اشباع Ms . نتایج نشان می‌دهند که تمام نمونه‌ها رفتار فرومغناطیسی دارند. بنابر جدول ۲ مقادیر میدان وادرندگی HC برای نمونه‌های جانشان شده در مقایسه با $x = 0$ خیلی بزرگتر است. مقادیر بزرگتر HC برای نمونه‌های $x = 0$ ممکن است نتیجه‌ای از جانشانی شده در مقایسه با $x = 0$ باشد [۸]. ترکیب منگانایت خالص $\text{CoLa}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}$ پادفرومغناطیس با ساختار راستگوشی است در حالیکه در این مورد، یک مولفه‌ی فرومغناطیسی با مقدار میدان وادرندگی کوچک و مغناطش بزرگ مشاهده می‌شود. بنابر مرجع [۹]، گرمادهی ترکیب LaMnO_3 در هوا به تشکیل تقریباً ۲۰٪ یون Mn^{4+} می‌انجامد که منجر به تشکیل تقریباً ۴۰٪ یون Mn^{4+} می‌شود. بنابراین تولید یون Mn^{4+} برای ترکیب $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ناشی از گرمادهی در حضور اکسیژن هوا، منجر به برهم‌کنش تبدیلی دوگانه شدید بین یون‌های Mn^{3+} - Mn^{4+} شود که مقدار بزرگ مغناطش $x = 0$ را توجیه می‌کند.

و دیگری برهم‌نهی نظم‌های پادفرومغناطیسی - فرومغناطیسی (اکثراز $Mn^{+3}-Co^{+3}$ و یا $Co^{+3}-Co^{+2}$) برای $x > 0.5$ منحنی‌های مغناطش بحسب دمای نمونه‌ها در میدان T در شکل ۷ آمده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که تمام نمونه‌ها رفتار فرومغناطیسی دارند. مقادیر دمای کوری نمونه‌ها از مشتق اول منحنی $M-T$ به دست می‌آیند (جدول ۲). نتایج نشان می‌دهند که دمای کوری تا $x = 0.5$ افزایش و سپس کاهش می‌یابد که بر حسب تغییرات ضریب برهم‌کنش تبادلی ناشی از تغییرات یون مغناطیسی Co^{+2} توضیح داده می‌شود.

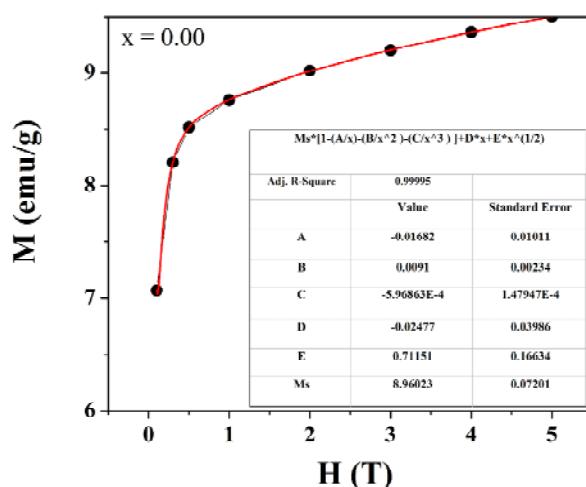
مغناطش $x = 0$ در مقایسه با $x = 0.25$, $x = 0.5$ را می‌توان از شدیدتر بودن برهم‌کنش تبادلی دوگانه بین یون‌های $-Co^{+2}$ در مقایسه با برهم‌کنش فرومغناطیسی $-Mn^{+4} - Mn^{+3}$ دانست [۸]. حضور Co^{+3} برای $x > 0.5$ منجر به یک Mn^{+4} برهم‌کنش پادفرو با Mn^{+4} و یا با Co^{+2} می‌شود. بنابراین مقادیر کوچک مغناطش $x = 0.75$, $x = 1.0$ ناشی از یک برهم‌نهی از رفتار فرومغناطیسی-پادفرومغناطیسی است که در تعدادی از گزارش‌های قبلی نیز مشاهده شده‌اند [۸ و ۱۱]. بنابراین دو رژیم در حالت منظم در $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ وجود دارد: یکی $x \leq 0.5$ برای $Mn^{+4}-Mn^{+3}$ و $Mn^{+4}-Co^{+2}$ فرومغناطیس قوی و دیگری برهم‌نهی پادفرومغناطیسی.



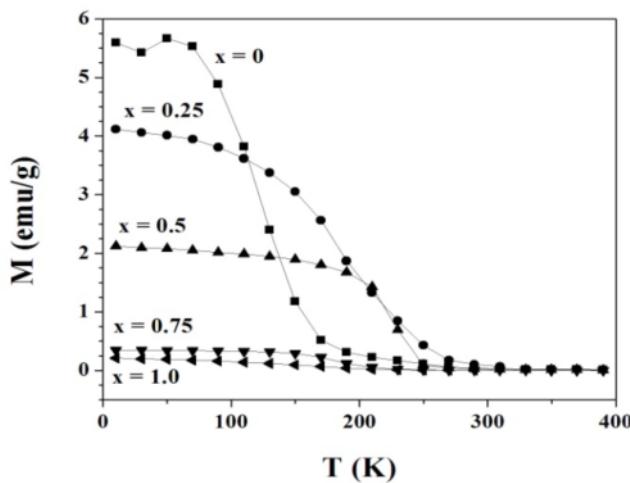
شکل ۴ منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌های $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ در $10 K$.



شکل ۵ منحنی $M-H$ برای نمونه‌های $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ در $10 K$.



شکل ۶ برازش منحنی $M-H$ برای نمونه‌های $LaMnO_3$ در $x = 0.00$



شکل ۷ منحنی مغناطیش برحسب دما برای نمونه‌های $LaMn_{1-x}Co_xO_3$

جدول ۲ مقادیر پارامترهای مغناطیسی نمونه‌های $LaMn_{1-x}Co_xO_3$

Sample	$M_s(10\text{ K})$ (emu/g)	$H_c(10\text{ K})$ (Oe)	$M_r(10\text{ K})$ (emu/g)	T_c (K)
$x = 0.0$	8.96	90	1.50	130
$x = 0.25$	7.34	2730	3.48	184
$x = 0.5$	4.21	4310	2.32	220
$x = 0.75$	1.29	5040	0.30	179
$x = 1.0$	0.54	4310	0.23	169

ترتیب برای $x \leq 0.5$ و $x > 0.5$ پیشنهاد می‌دهند که می-

توان نتیجه گرفت که دو رژیم یکی فرومغناطیس قوی برای $x \leq 0.5$ و دیگری و برهم‌نهی پادفرومغناطیسی-فرومغناطیسی برای $x \geq 0.5$ وجود دارد.

برداشت

نتایج الگوهای پراش پرتو X حاکی از تشکیل ساختار لوزی رخ با گروه فضایی $R-3c$ است. اندازه‌گیری‌های ساختاری و مغناطیسی، جانشینی یون‌های Co^{2+} و Co^{3+} را با Mn به

قدرتانی

اینکار با پشتیبانی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران
ریاست جمهوری با شماره گرن特 ۹۰۰۰۷۲۲۸ انجام شد.

مراجع

- Samples” Crystal Research and Technology 45 (2010) 1064.*
- [6] L. da Conceicao, Nielson F.P. Ribeiro, Mariana M.V.M. Souza, “*Synthesis of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ powders by polymerizable complex method: Evaluation of structural, morphological and electrical properties*” Ceramics International 37 (2011) 2229–2236.
- [7] V. Prochazka, et al., “*NMR study of $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ perovskites*” Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008) e12–e15.
- [8] G. Pecchi, C. Campos, O. Pena, L. E. Cadus, “*Structural, magnetic and catalytic properties of perovskite-type mixed oxides $LaMn_{1-y}Co_yO_3$ ($y = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$)*” Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 282 (2008) 158–166.
- [9] Y.D. Zhao, J. Park, R. J. Jung, H. J. Noh, S. J. Oh, “*Structure, magnetic and transport properties of $La_{1-x}Bi_xMnO_3$* ” Journal of Magnetism and Magnetic Materials 280 (2004) 404–411.
- [10] R. Groessinger, “*A Critical Examination of the Law of Approach to Saturation*” physica status solidi (a) 66 (1981) 665.
- [11] G. Pecchi, C. Campos, O. Pena, “*Thermal stability against reduction of $LaMn_{1-y}Co_yO_3$ perovskites*” Materials Research Bulletin 44 (2009) 846–853.

- [1] I. P. Nisha, S. Savitha Pillai, K.G. Suresh, M.R.Varma, “*Influence of Dy addition on themagnetocaloric effect of $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.9}V_{0.1}O_3$ ceramics*” Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 37–43.
- [2] C. Zener, “*Interaction between the s-shells in the transition metals: II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*” Physical Review 81 (1951) 403–406.
- [3] J. B. Goodenough, “*Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[La,M(II)]MnO_3$* ” Physical Review 100 (1955) 564–573.
- [4] V.A. Ryzhov, et al., “*Comparative study of heterogeneous magnetic state above T_C in $La_{0.82}Sr_{0.18}CoO_3$ cobaltite and $La_{0.83}Sr_{0.17}MnO_3$ manganite*” Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 3432–3436.
- [5] M. Khazaei, A. Malekzadeh, F. Amini, Y. Mortazavi, A. Khodadadi, “*Effect of Citric Acid Concentration as Emulsifier on Perovskite Phase Formation of Nano-Sized $Sr(Mn$ or $Co)O_3$* ”