

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: فیزیک

گروه: فیزیک حالت جامد

سننر نانومنگنايتها و بررسی خواص الکتريکی و مغناطیسی آنها

نگارش:

محمد حسين احسانی

اساتید راهنما:

دکتر محمد ابراهیم قاضی

دکتر پرویز کاملی

پایان نامه دکتری جهت اخذ درجه دکتری

دی ماه ۱۳۹۱

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : فیزیک

گروه : فیزیک حالت جامد

پایان نامه رساله دکتری آقای : محمد حسین احسانی...

تحت عنوان:

سنتز نانومگناپیتها و بررسی خواص الکتریکی و مغناطیسی آنها

در تاریخ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک رساله دکتری مورد
ارزیابی و با درجه مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی : محمد ابراهیم قاضی
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی : پرویز کاملی

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

تقدیم به

پدر و مادر مهربان و گرانقدرم،

به پاس سالها تلاش خستگی ناپذیر شان، و به پاس همه ی عشق و محبتی که به من عطا کردند و درس تلاش را به من آموختند.

و همسر و فرزندم

به پاس قدردانی از صبر و تحمل و محبت و عشق کم نظیرشان که بارقه امید و کوشش را در وجودم سرشار کرد.

و پدر و مادر همسرم

به پاس دلگرمی و حمایتشان در دوران تحصیلم، که محبتشان به سان محبت پدر و مادر بود برای من.

و برادر و خواهرانم

به پاس محبت سرشار که از سرچشمه زلال کودکی نشأت گرفته است.

خدایا
سرنوشت مرا خیر بنویس
تقدیری مبارک
تا هر چه را که تو دیر می خواهی زود نخواهم،
و هر چه را تو زود می خواهی دیر نخواهم...

نمی دانم چه بنگارم که شایسته باشد برای جبران محبت شما ای پدر، مادر، همسر و پسر. وقتی لختی به گذشته می نگرم، تصاویری از جلوی دیدگانم می گذرد که بازگشت پذیر نیست. لختی با خود می گویم ای کاش در این راه پای نمی گذاشتم، چه سان می توانم پاسخ شما را بدهم، تنها امید من به توجه شماست شاید این دل آرام بگیرد. پدرم، چراغی که در دستم نهادی را زمین نخواهم گذاشت تا روشنایی اش، نوری باشد برای دیدگان کم فروغم. در این دنیای تاریک، مادرم، در سجده هایت که مرا دعا کردی، باز هم فراموشم مکن. همسر، می خواهم همسنگ محبت و عشقت، بذرصفا بیاشم که فرزندان آن را درو کند. اما می دانم که به آن اندازه ای که شما بر آن همت کردید، من نمی توانم.

فراموش نخواهم کرد تو را استاد فرهیخته و بزرگوار، دکتر محمد ابراهیم قاضی، شما که همانند برادر بزرگتر بودی و من دریا دریا علم و معرفت از تو آموختم و هرگز فراموش نخواهم کرد تو را استاد عزیز، دکتر پرویز کاملی که دوست به معنای واقعی بودی.

و با تشکر و قدردانی از اساتید داور خارجی جناب آقای دکتر هادی سلامتی از دانشگاه صنعتی اصفهان، که لطف ایشان را در ایجاد شرایط سفر فرصت مطالعاتی به کانادا فراموش نخواهم کرد و همچنین جناب آقای دکتر ولی از دانشگاه دامغان که داوری این رساله را پذیرفتند.

از اساتید محترم دانشگاه صنعتی شاهرود، آقای دکتر عشقی که به معنای واقعی معلم بود برای ما و تمام دانشجویان دوره دکتری، همچنین دکتر هراتی زاده، دکتر حسامی و دکتر ایزدی فر که در طول تحصیل از راهنمایی ها و حمایت شان بهره ها بردم، قدردانی می کنم.

همچنین از دوست عزیزم دکتر علی رستم نژادی که در طول این رساله راهنمایی های مفیدی به من ارائه دادند قدردانی کرده و در پایان از دکتر فریدون رضوی استاد محترم دانشگاه براک در کانادا که تمام امکانات آزمایشگاه را در اختیار من قرار دادند تشکر می کنم.

تعهدنامه

اینجانب محمد حسین احسانی دانشجوی دوره دکتری رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه: سنتز نانومگناپیتها و بررسی خواص مغناطیسی و الکتریکی آنها تحت راهنمایی دکتر محمدابراهیم قاضی و پرویز کاملی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا « *Shahrood University of Technology* » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تاثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌شود.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجودات زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه‌های تکثیر شده پایان‌نامه وجود داشته باشد.

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده:

در این رساله ویژگیهای ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی نمونه های منگنیت با اندازه ذرات میکرومتری و نانومتری ساخته شده با روش سل - ژل مورد مطالعه قرار گرفته است. این کار در دو بخش عمده انجام شده است:

بخش اول: نمونه های منگنیت دو لایه ای $LaSr_2Mn_2O_7$ با اندازه ذرات ۱۵۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر با روش سل - ژل ساخته شده اند. پس از بهینه سازی شرایط ساخت نمونه ها، مشخص شد که سل آماده شده با $pH=7$ ، پس از عملیات حرارتی لازم دارای ناخالصی کمتری است و همچنین کمترین دمای باز پخت لازم جهت دستیابی به فاز خالص این نمونه ها، نمی تواند از ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد کمتر باشد. بررسی ویژگیهای ساختاری آنها نشان داد که نمونه ها ساختار چارگوش (نوع - ۳۲۷) $Sr_3Ti_2O_7$ با گروه فضایی $I4/mmm$ دارند.

اندازه گیری ویژگیهای مغناطیسی با دما و میدان روی نمونه های با اندازه های ذرات متفاوت نشان داد که با کاهش دما، فاز پادفرومغناطیس که همراه با نظم بار می باشد، پدیدار می شود. ولی دمای گذار فاز مغناطیسی با کاهش اندازه ذرات جابجایی قابل ملاحظه ای را نشان نمی دهد و تنها در نمونه با اندازه ۱۵۰ نانومتر نسبت به بقیه پهن تر شده است. نتایج نشان داد که مقدار مغناطش در نمونه های با اندازه نانومتری افزایش می یابد. همچنین اندازه گیری مغناطش بر حسب میدان ظهور فاز فرومغناطیس را به صورت جزئی روی سطح ذرات در نمونه های با اندازه ذرات ۱۵۰ نانومتر را نشان می دهد. مقاومت الکتریکی نمونه ها با دما اندازه گیری و اثر اندازه ذرات روی آن بررسی و نتایج با مدل های نظری ترابرد الکترونها مطابقت داده شد.

همچنین اثر آلاینش درصد های مختلف کبالت روی ویژگیهای ساختاری، الکتریکی و مغناطیسی نمونه ها مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعه ساختاری نمونه ها نشان داد که جایگزینی کبالت در ترکیب به خوبی انجام شده و تغییری در ساختار نمونه ها به وجود نمی آید. مطالعات مغناطیسی نمونه های با آلاینش کم ($<0/15$) نشان داد که دمای گذار نمونه ها با افزایش آلاینش به سمت دماهای پایین تر جابجا شده و مقدار مغناطش نمونه ها نیز کاهش می یابد. نتایج بررسی ترکیبات با آلاینش زیاد که برای اولین بار گزارش شده است، آشکار کرد که با افزایش جایگزینی یونهای کبالت، گذار نظم بار از بین رفته و الگوی رفتار مغناطیسی عوض می

شود. اندازه گیری ویژگیهای مغناطیسی امکان تشکیل خوشه های فرومغناطیس و فاز فرومغناطیس کوتاه برد در نمونه را نشان داد.

بخش دوم: در این بخش اثر کاهش اندازه ذرات منگنیت معمولی $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ روی ویژگیهای مغناطیسی و مغناطوگرمایی آنها بررسی شده است. این ترکیب دارای فاز فرومغناطیس در دمای اتاق می باشد. تحلیل های ساختاری نشان داد که اندازه ذرات از ۲۰ تا ۱۰۰ نانومتر است. فاز نمونه ها رهموهدرال با گروه فضایی $R-3C$ می باشد. بررسی های ویژگیهای مغناطیسی نمونه ها نشان داد که ماده از نوع فرومغناطیس نرم بوده و دمای کوری نمونه ها با کاهش اندازه ذرات به صورت جزئی به دماهای پایین تر جابجا می شود. محاسبه گشتاور مغناطیسی مؤثر نمونه ها از طریق مدل کوری- وایس نشان داد که با کاهش اندازه ذرات، گشتاور مغناطیسی کاهش می یابد. همچنین کاهش مقدار مغناطش اشباع با کاهش اندازه ذرات مشاهده شد. رفتار مشاهده شده بر اساس مدل مغزه- پوسته توصیف و ضخامت لایه مرده ی مغناطیسی نانوذرات ۲۰ نانومتری حدود ۱ نانومتر تخمین زده شد.

بررسی رفتار دینامیکی ساختار مغناطیسی نمونه ها بر پایه مدل های پدیده شناسی نیل- براون، وگل فولچر و مدل بحرانی کند کردن آرام نشان داد که بین ذرات برهم کنش متوسط تا قوی دو قطبی- دو قطبی وجود دارد. جابجایی دمای قفل شدگی (یخ زدگی) در نمونه نانو و وابستگی فرکانسی آنها در اندازه گیری پذیرفتاری مغناطیسی متناوب نشان می دهد که می توان وجود رفتار ابرپارامغناطیس را در دمای بالا و رفتار ابرشیشه اسپینی را در دمای پایین در نمونه ها پیش بینی کرد.

در پایان این بخش مطالعه مغناطوگرمایی نمونه های نانومتری $LSMO$ گزارش شده است. مقادیر محاسبه شده مرتبط با این مباحث از طریق روابط ترمودینامیکی نشان می دهد که با کاهش اندازه ذرات، تغییر آنتروپی و تغییر دمای بی دررو با کاهش اندازه ذرات کاهش یافته ولی قدرت سردکنندگی برای نمونه ها تقریباً ثابت مانده است. با توجه به ثبات شیمیایی، روش ساده آماده سازی نمونه، مناسب بودن قیمت مواد اولیه، قابلیت تغییر دمای گذار و و مقادیر مناسب بدست آمده از محاسبات ترمودینامیکی این نمونه ها می توان آنها را به عنوان گزینه ی مناسبی برای سردکننده های مغناطیسی در بالای دمای اتاق و با میدانهای نه چندان بزرگ در نظر گرفت.

مقالات مستخرج از رساله:

- 1- **M.H. Ehsani, P.Kameli, M.E. Ghazi**, "Influence of grain size on the electrical properties of double-layered $LaSr_2Mn_2O_7$ ". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73 (2012)744.
- 2- **M.H. Ehsani, M.E. Ghazi, P.Kameli**, "Effect of Ph and sintering temperature on the synthesis and electrical properties of the bilayered $LaSr_2Mn_2O_7$ manganite prepared by the sol-gel process" *Journal of Materials Science*, 47(2012) 5815.
- 3- **M.H. Ehsani, M.E. Ghazi, P.Kameli**, "Grain size effect on the magnetic and electrical properties of the bilayer $LaSr_2Mn_2O_7$ manganite prepared by the sol-gel process" *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 7 (2012)661.
- 4- **M.H.Ehsani, P.Kameli, M.E. Ghazi, M.P. Singh, F.S. Razavi**, , "A study of structural properties of heavily Co-doped $LaSr_2Mn_2O_7$ bilayer manganite" *Journal of Superconductor and Novel Magnetism*. (Dec.2012) Accepted.
- 5- **M.H.Ehsani, P.Kameli, M.E. Ghazi, F.S. Razavi**, , "Anomalous magnetic properties of bi-layered $LaSr_2Mn_{2-z}Co_zO_7$ ($z=0-0.15$) manganite" *Journal of Superconductor and Novel Magnetism*. (Dec.2012) Submitted.

مقالات کنفرانس بین المللی مستخرج از رساله:

- 6- **M.H. Ehsani, P.Kameli, M.E. Ghazi**, "Hopping conduction in bi-layer $LaSr_2Mn_2O_7$ "
7th International Conference on Magnetic and Superconducting Materials 2011
10th – 13th October 2011, Avillion, Port Dickson Negeri Sembilan, MALAYSIA
- 7- **M.H. Ehsani, F.R.Razavi, M.E. Ghazi, P.Kameli, M.P. Singh**, "Evidence of charge ordering suppression and emergence of spin glass behavior in Co-doped $LaSr_2Mn_2O_7$ bi-layered manganite".
1st International Congress on Highly Frustrated Magnetism 2012
4th – 8th June 2012, McMaster University, Canada
- 8- **M.H. Ehsani, F.R.Razavi, P.Kameli, M.E. Ghazi**, , "Dc magnetization studies in nano and micosized $LaSr_2Mn_2O_7$ manganite".
6th International Conference on nanoscience & nanotechnology 2012
8th – 10th September 2012, Kashan University, Iran

مقالات کنفرانس داخلی مستخرج از رساله:

- ۹- احسانی، محمد حسین؛ قاضی، محمد ابراهیم؛ کاملی، پرویز؛ " اثر دمای پخت بر روی نظم مغناطیسی دو و سه بعدی منگنایت دو لایه ای $LaSr_2Mn_2O_7$ ".
دهمین کنفرانس ماده چگال ایران / دانشگاه شیراز / ۷ بهمن ماه ۱۳۸۹
- ۱۰- احسانی، محمد حسین؛ کاملی، پرویز؛ قاضی، محمد ابراهیم؛ " مطالعه پذیرفتاری مغناطیسی منگنایت دو لایه ای $LaSr_2Mn_2O_7$ ".
کنفرانس فیزیک ایران / دانشگاه ارومیه / ۱۴ تا ۱۷ شهریور ماه ۱۳۹۰.

فهرست مطالب

فصل اول:

۱.....مقدمه

فصل دوم: خواص مغناطیسی مواد.....

۸.....۱-۲ مغناطش

۹.....۲-۲ دیامغناطیس

۱۰.....۳-۲ پارامغناطیس

۱۰.....۴-۲ فرومغناطیس

۱۳.....۵-۲ پادفرومغناطیس

۱۴.....۶-۲ برهم کنش یونهای مغناطیسی

۱۴.....۱-۶-۲ برهم کنش دو قطبی-دوقطبی

۱۵.....۲-۶-۲ برهم کنش تبادلی

۱۶.....۳-۶-۲ برهم کنش تبادلی غیر مستقیم

۱۶.....۴-۶-۲ برهم کنش ابرتبادلی

فصل سوم: مروری بر منگنایتها.....

۱۹.....۱-۳ منگنایتها

۱۹.....۱-۱-۳ ساختار بلوری

۲۲.....۲-۱-۳ ساختار الکترونی و واپچشهای یان تلر

۲۵.....۳-۱-۳ برهم کنش های مغناطیسی و حالت های مغناطیسی در منگنایتها

۲۶.....۴-۱-۳ برهم کنش های تبادلی دو گانه و ابر تبادلی در منگنایتها

۲۸.....۵-۱-۳ فاز های مغناطیسی در منگنایتها

۳۲.....۶-۱-۳ نمودار فاز

۳۵.....۲-۳ بررسی ویژگیهای الکتریکی منگنایتها

۳۵.....۱-۲-۳ مدل پلارونی

۳۶.....۱-۱-۲-۳ مدل پرش پلارون کوچک

۳۷.....۲-۲-۳ مدل پرش با برد متغیر

۳۸.....۳-۲-۳ ترا برد الکترون در ناحیه فرومغناطیس

۴۰.....۳-۳ نانومنگنایتها

۴۱.....۱-۳-۳ تغییر ساختاری

۴۲.....۲-۳-۳ تغییر ویژگیهای مغناطیسی و الکتریکی

۵۱.....۳-۳-۳ بررسی فاز های مغناطیسی در نانومنگنایتها

۵۷.....	فصل چهارم: روشهای ساخت و مشخصه یابی منگنایتها
۵۸.....	۱-۴ روشهای ساخت
۵۹.....	۱-۱-۴ روش سل ژل
۶۲.....	۲-۴ مشخصه یابی منگنایتها
۶۲.....	۱-۲-۴ خواص ساختاری
۶۲.....	۱-۱-۲-۴ پراش پرتو ایکس
۶۳.....	۲-۱-۲-۴ تحلیل ریتولد طیف XRD نمونه ها
۶۳.....	۳-۱-۲-۴ آنالیز توسط میکروسکپ الکترونی
۶۴.....	۴-۱-۲-۴ آنالیز توسط طیف $FTIR$
۶۵.....	۲-۲-۴ اندازه گیری مقاومت ویژه الکتریکی
۶۶.....	۳-۲-۴ اندازه گیری ویژگیهای مغناطیسی
۶۶.....	۱-۳-۲-۴ پذیرفتاری مغناطیسی متناوب
۶۷.....	۲-۲-۴ اندازه گیری مغناطش
۶۸.....	۱-۲-۳-۲-۴ اندازه گیری مغناطش در دو مد ZFC و FC
۶۹.....	۲-۲-۳-۲-۴ اندازه گیری مغناطش بر حسب میدان
۷۰.....	۳-۲-۳-۲-۴ تعیین مرتبه گذار مغناطیسی
۷۲.....	۴-۲-۳-۲-۴ بررسی اثر مغناطوگرمایی به کمک مغناطش

۷۶.....	فصل پنجم: ساخت نمونه های منگنایت لایه ای و آلایش آن با کبالت
۷۷.....	۱-۵ ساخت نمونه ها
۷۸.....	۱-۱-۵ تهیه محلول مواد و محلول پایه
۸۰.....	۲-۱-۵ تبدیل سل به ژل
۸۰.....	۳-۱-۵ خشک کردن ژل
۸۰.....	۴-۱-۵ مرحله تکلیس
۸۱.....	۵-۱-۵ مرحله کلوخه سازی
۸۳.....	۲-۵ بررسی ساختاری نمونه ها
۸۵.....	۱-۲-۵ بررسی آنالیز ریتولد نمونه ها
۸۸.....	۲-۲-۵ بررسی تصاویر SEM نمونه ها
۸۹.....	۳-۲-۵ آنالیز توسط طیف $FTIR$
۹۲.....	۴-۲-۵ ساخت نمونه های با شرایط رشد متفاوت (سری S)
۹۲.....	۱-۴-۲-۵ بررسی ساختاری نمونه ها
۹۳.....	۲-۴-۲-۵ بررسی تصاویر SEM نمونه ها
۹۴.....	۵-۲-۵ بررسی نتایج تجربی اندازه گیری مقاومت الکتریکی نمونه ها
۹۵.....	۱-۵-۲-۵ بررسی در بازه ی دمایی $T > \theta_D/2$
۹۹.....	۲-۵-۲-۵ بررسی در بازه ی دمایی $T < \theta_D/2$
۱۰۰.....	۳-۵ تشخیص دمای نظم بار نمونه ها
۱۰۳.....	۴-۵ بررسی خواص مغناطیسی نمونه ها

۱۰۳.....	۱-۴-۵ اندازه گیری مغناطش.....
۱۱۲.....	۲-۴-۵ اندازه گیری پذیرفتاری متناوب.....
۱۱۷.....	۵-۵ تأثیر آرایش کبالت به جای منگنز در ترکیب منگنایت دو لایه ای.....
۱۱۷.....	۱-۵-۵ ساخت نمونه ها.....
۱۱۸.....	۲-۵-۵ بررسی ساختاری نمونه ها.....
۱۲۱.....	۳-۵-۵ بررسی ویژگیهای الکتریکی نمونه ها با آرایش کم.....
۱۲۴.....	۴-۵-۵ بررسی ویژگیهای مغناطیسی نمونه ها با آرایش کم.....
۱۲۸.....	۵-۵-۵ بررسی ویژگیهای مغناطیسی نمونه ها با آرایش زیاد.....

فصل ششم: ساخت نمونه های منگنایت معمولی *LSMO*..... ۱۳۷

۱۳۸.....	۱-۶ ساخت نمونه ها.....
۱۳۹.....	۲-۶ آنالیز ساختاری نمونه ها.....
۱۴۱.....	۳-۶ آنالیز توسط طیف <i>FTIR</i>
۱۴۲.....	۴-۶ بررسی تصاویر <i>TEM</i> نمونه ها.....
۱۴۴.....	۵-۶ بررسی خواص مغناطیسی نمونه ها.....
۱۴۴.....	۱-۵-۶ اندازه گیری مغناطش.....
۱۵۹.....	۶-۶ بررسی خواص مغناطوگرمایی نمونه ها.....

نتیجه گیری:..... ۱۷۰

مراجع:..... ۱۷۳

فهرست شکلها:

- شکل ۱-۲: سیم حامل جریان I در حلقه و نمایش گشتاور دو قطبی مغناطیسی..... ۸
- شکل ۲-۲: موازی شدن گشتاورهای مغناطیسی اتمی..... ۱۲
- شکل ۳-۲: نواحی یا حوزه‌های مغناطیسی در یک ماده فرومغناطیس..... ۱۲
- شکل ۴-۲: نمایی از ساختار ترکیب $Y Mn_2 Ge_2$ با فاز پادفرومغناطیس و با دمای نیل $395 K$ ۱۳
- شکل ۱-۳: نمایشی از سلول واحد ساختار پروسکایت..... ۲۱
- شکل ۲-۳: سری رادلین-پوپر $(R,A)_{n+1} Mn_n O_{3n+1}$ ۲۲
- شکل ۳-۳: الف) ترازهای تبهگن ب) شکافتگی ترازها در اثر میدان بلوری ج) جداشدگی ترازهای تبهگن e_g و t_{2g} در اثر میدان بان-تلر د) شکل اربیتالها..... ۲۳
- شکل ۴-۳: مدهای Q_2 و Q_3 واپیچش یان - تلر..... ۲۴
- شکل ۵-۳: نمایی از سازوکار برهم کنش های تبادل دوگانه و ابر تبدالی..... ۲۶
- شکل ۶-۳: نمایی از نظم بار در منگنیت $La_{0.5} Sr_{0.5} MnO_3$ ۲۹
- شکل ۷-۳: نمایی از انواع حالات نظم اسپین، الف) فرومغناطیس ب، ج و د) آرایشهای مختلف نظم پادفرومغناطیس..... ۲۹
- شکل ۸-۳: نمایی از سه وضعیت نظم اربیتالها..... ۳۰
- شکل ۹-۳: نقش نظم اربیتال در ایجاد حالت‌های فازی فرو- و پادفرومغناطیس..... ۳۰
- شکل ۱۰-۳: تاثیر نظم اربیتال در برهم کنش تبادل دوگانه..... ۳۱
- شکل ۱۱-۳: طرح ساده ای از نظم اربیتالهای $3x^2-r^2$ و $3y^2-r^2$ در صفحه ab برای منگنیت $LaMnO_3$ ۳۱
- شکل ۱۲-۳: نمودار فاز ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی منگنیت $La_{1-x} Sr_x MnO_3$ ۳۲
- شکل ۱۳-۳: ساختار الکترونی Mn^{3+} در هشت وجهی MnO_6 پهنای باند الکترون e_g در منگنیت لایه ای دو حالت متفاوتی را نشان می دهد که بستگی به نحوه شکل گیری اربیتال x^2-y^2 یا $3z^2-r^2$ دارد..... ۳۳
- شکل ۱۴-۳: نمودار گذار فاز مغناطیسی نمونه منگنیت لایه ای $La_{2-2x} Sr_{1+2x} Mn_2 O_7$ ۳۴
- شکل ۱۵-۳: تغییر ثابت شبکه (سمت راست شکل) و ایجاد تنش های عمودی و موازی در منگنیت $Ca_{0.82} La_{0.18} MnO_3$ در حالت‌های نانو ذرات، نانو سیم و حالت کپه ای..... ۴۲
- شکل ۱۶-۳: مقاومت الکتریکی بر حسب دما برای ترکیب منگنیت دوتایی $La_{0.8} Sr_{0.2} MnO_3 / La_{0.7} Ca_{0.3} MnO_3$ ۴۳
- در ابعاد نانو و بس بلوری..... ۴۳
- شکل ۱۷-۳: مقایسه رفتار مقاومت ویژه منگنیت $La_{0.8} Ca_{0.2} MnO_3$ با ابعاد دانه ۱۸ و ۷۰ نانومتر..... ۴۳
- شکل ۱۸-۳: مقایسه مغناطش بر حسب دما (سمت راست) و مغناطش بر حسب میدان (سمت چپ) مربوط به منگنیت $La_{0.67} Sr_{0.33} MnO_3$ با اندازه های متفاوت..... ۴۴
- شکل ۱۹-۳: نمایی شماتیک از نظم در حالت کپه ای و نظم ایجاد شده در نانو ذرات..... ۴۵
- شکل ۲۰-۳: تصویر نشان دهنده لایه ی مرده از نانومنگنیت الف) $LCMO$ ب) $LSMO$ ۴۶
- شکل ۲۱-۳: نمایی از ساختار مغزه-پوسته و معرفی پارمترهای بین دانه ها..... ۴۶
- شکل ۲۲-۳: نمایی از رابطه کاهش اندازه ذرات و اثر مغزه-پوسته..... ۴۸
- شکل ۲۳-۳: مغناطش بر حسب میدان و مغناطش اشباع و میدان وادارندگی بر حسب اندازه ذرات..... ۵۰
- شکل ۲۴-۳: سمت راست: نمایش از محور گشتاور ذره مغناطیسی و راستای آسان. سمت چپ: مقدار انرژی لازم برای چرخاندن محور گشتاور مغناطیسی ذرات..... ۵۴
- شکل ۱-۴: فرایند و سازوکار روش سل-ژل برای تهیه نانو ذرات..... ۶۱
- شکل ۲-۴: نمایی از آرایش ۴ میله ای برای اندازه گیری مقاومت الکتریکی..... ۶۵

- شکل ۳-۴: حلقه پسماند (الف) یک ماده مغناطیسی سخت (ب) یک ماده مغناطیسی نرم..... ۷۰
- شکل ۴-۴: گرمای ویژه در گذار فاز مرتبه ی اول، دوم و گذار فاز لاندای بر حسب دما..... ۷۱
- شکل ۵-۴: ارتباط بین تغییر دمای بی دررو با تغییر آنتروپی مغناطیسی در اثر تغییر میدان..... ۷۴
- شکل ۶-۴: نمودار تغییر آنتروپی بر حسب دما و تعریف نیم پهنای قله..... ۷۵
- شکل ۱-۵: کوره کربولایت آزمایشگاه رشد بلور دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۸۱
- شکل ۲-۵: فلوجارت ساخت نمونه های با شرایط متفاوت pH و دمای کلوخه سازی..... ۸۲
- شکل ۳-۵: طیف های پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های سری SA ۸۳
- شکل ۴-۵: طیف های پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه های سری SB ۸۵
- شکل ۵-۵: طیف های پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های سری SC ۸۵
- شکل ۶-۵: تحلیل ریتولد مربوط به نمونه ی ۱۲۸۰- SB ۸۶
- شکل ۷-۵: تحلیل ریتولد مربوط به نمونه ی ۱۳۵۰- SB ۸۷
- شکل ۸-۵: تحلیل ریتولد مربوط به نمونه ی ۱۴۵۰- SB ۸۷
- شکل ۹-۵: تغییرات ثابتهای شبکه و حجم یاخته واحد بر حسب دمای کلوخه سازی..... ۸۸
- شکل ۱۰-۵: تصویر نمونه ۱۲۸۰- SB : سمت راست مقیاس ۵ میکرون، سمت چپ مقیاس ۱ میکرون..... ۸۹
- شکل ۱۱-۵: تصویر نمونه ۱۳۵۰- SB : سمت راست مقیاس ۵ میکرون، سمت چپ مقیاس ۱ میکرون..... ۸۹
- شکل ۱۲-۵: تصویر نمونه ۱۴۵۰- SB : سمت راست مقیاس ۵ میکرون، سمت چپ مقیاس ۱ میکرون..... ۸۹
- شکل ۱۳-۵: طیف $FT-IR$ مربوط به پودر حاصل از خشک کردن ژل و پودر پس از مرحله ی تکلیس و نمونه ها..... ۹۰
- شکل ۱۴-۵: ۶ مد نوسانی مربوط به هشت وجهی MnO_6 ۹۱
- شکل ۱۵-۵: نموداری شماتیک از پیوندهای موجود در منگنیت دو لایه ای..... ۹۲
- شکل ۱۶-۵: طیف XRD مربوط به نمونه های $S1250$ و $S1450$ ۹۳
- شکل ۱۷-۵: تصاویر $FESEM$ مربوط به نمونه های (a,b) $S1250$ و (c,d) $S1450$. در سمت راست شکل مقیاس ۵۰۰ نانومتر و در سمت چپ مقیاس ۵ میکرون می باشد..... ۹۴
- شکل ۱۸-۵: مقاومت ویژه ی نمونه های $S1250$ و $S1450$ بر حسب تابعی از دما..... ۹۵
- شکل ۱۹-۵: نمودار $Ln\rho/T$ بر حسب $1000/T$ برای نمونه های $S-1250$ و $S-1450$ ۹۶
- شکل ۲۰-۵: نمودار $Ln\rho/T$ و $Ln\rho/T^{1/5}$ بر حسب $1000/T$ برای نمونه $S-1250$ (الف) در بازه دمایی بالای ۲۲۵ کلوین (ب) در کل بازه دمایی اندازه گیری..... ۹۶
- شکل ۲۱-۵: نمودار $Ln\rho/T$ و $Ln\rho/T^{1/5}$ بر حسب $1000/T$ برای نمونه $S-1450$ (الف) در بازه دمایی بالای ۲۲۵ کلوین (ب) در کل بازه دمایی اندازه گیری..... ۹۷
- شکل ۲۲-۵: نمودار $Ln\rho$ بر حسب $T^{-1/4}$ و $T^{-1/3}$ (الف) برای نمونه $S-1450$ (ب) برای نمونه $S-1250$ ۹۹
- شکل ۲۳-۵: نمودار مقاومت ویژه الکتریکی بر حسب دما برای نمونه های سری SB ۱۰۱
- شکل ۲۴-۵: نمودار انرژی فعال سازی بر حسب دما برای نمونه های سری SB ۱۰۲
- شکل ۲۵-۵: نمایی از دستگاه اسکوئید آزمایشگاه دانشگاه براک کشور کانادا..... ۱۰۴
- شکل ۲۶-۵: (الف) نمایی از سلول واحد منگنیت لایه ای $LaSr_2Mn_2O_7$ ۱۰۵
- شکل ۲۷-۵: نمودار فاز مغناطیسی ترکیب منگنیت $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ ۱۰۶
- شکل ۲۸-۵: مغناطش بر حسب دما نمونه $SB-1450$ در مد های ZFC و FC در میدانهای متفاوت ۱۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ گوس..... ۱۰۷
- شکل ۲۹-۵: مغناطش بر حسب دما نمونه $SB-1350$ در مد های ZFC و FC در میدانهای متفاوت ۱۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ گوس..... ۱۰۷

- شکل ۵-۳۰: مغناطش بر حسب دما نمونه SB-۱۲۸۰ در مد های FC و ZFC در میدانهای متفاوت ۵۰۰، ۱۰۰ و ۱۰۰۰ گوس..... ۱۰۸
- شکل ۵-۳۱: سمت چپ) نمایی از بهم ریختن جفت شدگی پادفرومغناطیس به خاطر عدم حضور اتم Mn (با خط چین نشان داده شده) سمت راست) نمایی از ساختار هسته-پوسته برای نانو ذرات (بالایی) و نانو سیم(پایینی)..... ۱۰۹
- شکل ۵-۳۲: نمودار مغناطش بر حسب میدان در دماهای مختلف الف) نمونه SB-۱۴۵۰ ب) نمونه SB-۱۳۵۰ ج) نمونه SB-۱۲۸۰ د) مغناطش بر حسب میدان در دمای ۲۰ کلوین برای همه نمونه ها..... ۱۱۰
- شکل ۵-۳۳: نمودار H/M بر حسب M^2 در دماهای مختلف مربوط به نمونه SB-۱۴۵۰..... ۱۱۱
- شکل ۵-۳۴: نمودار H/M بر حسب M^2 در دماهای مختلف مربوط به نمونه SB-۱۳۵۰..... ۱۱۱
- شکل ۵-۳۵: نمودار H/M بر حسب M^2 در دماهای مختلف مربوط به نمونه SB-۱۲۸۰..... ۱۱۲
- شکل ۵-۳۶: طرحی از دستگاه پذیرفتاری مغناطیسی (۱) سیم پیچ اولیه (۲) سیم پیچ ثانویه (۳) آهن ربای ابررسانا (۴) نمونه جهت اندازه گیری..... ۱۱۳
- شکل ۵-۳۷: پذیرفتاری مغناطیسی مولفه حقیقی و موهومی نمونه S-۱۲۵۰..... ۱۱۵
- شکل ۵-۳۸: پذیرفتاری مغناطیسی مولفه حقیقی و موهومی نمونه S-۱۴۵۰..... ۱۱۵
- شکل ۵-۳۹: پذیرفتاری مغناطیسی مولفه حقیقی (سمت راست) و موهومی (سمت چپ) نمونه S-۱۴۵۰..... ۱۱۶
- شکل ۵-۴۰: طیف XRD نمونه های آرایش شده با درصد های مختلف کبالت..... ۱۱۸
- شکل ۵-۴۱: تحلیل های ریتولد نمونه های الف) $z=0$ ب) $z=0.10$ ج) $z=0.30$ ۱۱۹
- شکل ۵-۴۲: برررسی تصاویر SEM نمونه های الف) $z=0$ ب) $z=0.05$ ج) $z=0.25$ د) $z=0.30$ ۱۲۰
- شکل ۵-۴۳: نمودار مقاومت و بژه بر حسب دما مقیاس سمت راست : نمونه های $z=0.10/15$ ۱۲۱
- شکل ۵-۴۴: نمودار های مربوط به برازش داده ها با مدل های $3D-VRH$, $2D-VRH$ و SPH برای نمونه های $z=0.15$ ۱۲۳
- شکل ۵-۴۵: پذیرفتاری متناوب مولفه موهومی و حقیقی مربوط به نمونه های $z=0.15$ ۱۲۴
- شکل ۵-۴۶: نمودار دمای گذار پادفرومغناطیس (نظم بار) بر حسب مقادیر مختلف آرایش Z مربوط به نمونه های $z=0.15$ ۱۲۵
- شکل ۵-۴۷: پذیرفتاری متناوب نمونه $z=0$ در میدانهای مغناطیسی dc اعمالی با اندازه های ۲۰ و ۱۰۰ اورستد..... ۱۲۶
- شکل ۵-۴۸: نمودار مغناطش بر حسب دما در میدانهای متفاوت ۵۰، ۱۰۰ و ۱۰۰۰. شکل داخلی: نمودار مغناطش بر حسب میدان در دماهای مختلف..... ۱۲۷
- شکل ۵-۴۹: نمودار مشتق مغناطش بر حسب دما در میدانهای متفاوت ۵۰، ۱۰۰ و ۱۰۰۰..... ۱۲۸
- شکل ۵-۵۰: نمودار مقاومت الکتریکی بر حسب دما در حالت گرم شدن و سرد شدن نمونه (محور سمت چپ نمودار) نمودار پذیرفتاری نمونه بدون آرایش در مدهای FC و ZFC در میدان Oe ۱۰۰ (محور سمت راست نمودار)..... ۱۲۹
- شکل ۵-۵۱: نمودار مقاومت الکتریکی بر حسب دما در حالت گرم شدن و سرد شدن نمونه (محور سمت چپ نمودار) نمودار پذیرفتاری نمونه $z=0.25$ در مدهای FC و ZFC در میدان Oe ۱۰۰ (محور سمت راست نمودار)..... ۱۳۰
- شکل ۵-۵۲: نمودار مقاومت الکتریکی بر حسب دما در حالت گرم شدن و سرد شدن نمونه (محور سمت چپ نمودار) نمودار پذیرفتاری نمونه $z=0.30$ در مدهای FC و ZFC در میدان Oe ۱۰۰ (محور سمت راست نمودار)..... ۱۳۰
- شکل ۵-۵۳: نمودار های مغناطش نمونه ها بر حسب میدان در دماهای مختلف. الف) $z=0$ ب) $z=0.25$ ج) $z=0.30$ ۱۳۲
- د) مغناطش بر حسب میدان نمونه ها در دمای $20 K$ ۱۳۲
- شکل ۵-۵۴: نمودار مغناطش بر حسب زمان در دو مد FC و ZFC برای نمونه $z=0.30$ ۱۳۵
- شکل ۵-۵۵: نمودار پذیرفتاری موهومی و حقیقی الف) و ب) نمونه $z=0.25$ ج) و د) نمونه $z=0.30$ ۱۳۶
- شکل ۵-۱-۶: طیف پراش پرتو ایکس نمونه ها..... ۱۳۹

- شکل ۶-۲: تحلیل ریتولد مربوط به پرتو ایکس نمونه ها. الف) $SN1100$ (ب) $S800$ (ج) $SV00$ ۱۴۰
- شکل ۶-۳: طیف $FT-IR$ مربوط به نمونه ها..... ۱۴۱
- شکل ۶-۴: تصویر TEM مربوط به نمونه $SV00$ با مقیاسهای مختلف..... ۱۴۲
- شکل ۶-۵: تصویر TEM مربوط به نمونه $SN1100$ با مقیاسهای مختلف..... ۱۴۳
- شکل ۶-۶: تصویر TEM مربوط به نمونه $S800$ با مقیاسهای مختلف..... ۱۴۳
- شکل ۶-۷: نمودار مغناطش بر حسب دما مربوط به نمونه $SN1100$
- در میدانهای مختلف و در مدهای FC و ZFC ۱۴۵
- شکل ۶-۸: نمودار مغناطش بر حسب دما مربوط به نمونه $S800$
- در میدانهای مختلف و در مدهای FC و ZFC ۱۴۶
- شکل ۶-۹: نمودار مغناطش بر حسب دما مربوط به نمونه $SV00$
- در میدانهای مختلف و در مدهای FC و ZFC ۱۴۷
- شکل ۶-۱۰: نمودار مغناطش بر حسب دما مربوط به نمونه ها در میدانهای مختلف و در مدهای FC و ZFC . داخل نمودار: نمودار عکس پذیرفتاری بر حسب دما مربوط به نمونه ها..... ۱۴۸
- شکل ۶-۱۱: نمودار مغناطش بر حسب دما مربوط به نمونه $S1100$ در میدان 50 اورستد و در مدهای FC و ZFC . سمت راست نمودار: نمودار مشتق مغناطش بر حسب دما به منظور تعیین دمای کوری..... ۱۴۹
- شکل ۶-۱۲: نمودار مغناطش بر حسب دما مربوط به نمونه $S800$ در میدان 50 اورستد و در مدهای FC و ZFC . سمت راست نمودار: نمودار مشتق مغناطش بر حسب دما به منظور تعیین دمای کوری..... ۱۵۰
- شکل ۶-۱۳: نمودار مغناطش بر حسب دما مربوط به نمونه $S800$ در میدان 50 اورستد و در مدهای FC و ZFC . سمت راست نمودار: نمودار مشتق مغناطش بر حسب دما به منظور تعیین دمای کوری..... ۱۵۰
- شکل ۶-۱۴: نمودار عکس پذیرفتاری بر حسب دما مربوط به نمونه ها در میدان 50 اورستد و مد FC ۱۵۲
- شکل ۶-۱۵: نمودار مغناطش بر حسب میدان مربوط به نمونه ها در دمای $K 20$ ۱۵۳
- شکل ۶-۱۶: نمودار مولفه حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب دما مربوط به نمونه $SV00$ ۱۵۴
- شکل ۶-۱۷: نمودار مولفه موهومی پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب دما مربوط به نمونه $SV00$ ۱۵۵
- شکل ۶-۱۸: نمودار $Ln f$ بر حسب I/T مربوط به نمونه $SV00$ ۱۵۵
- شکل ۶-۱۹: نمودار $Ln f$ بر حسب $Ln(T/T_g-1)$ مربوط به نمونه $SV00$ ۱۵۷
- شکل ۶-۲۰: نمودار مغناطش هم دما بر حسب میدان مربوط به نمونه $SN1100$ در گستره وسیعی از دما ۱۵۹
- شکل ۶-۲۱: نمودار مغناطش هم دما بر حسب میدان مربوط به نمونه $S800$ گستره وسیعی از دما ۱۶۰
- شکل ۶-۲۲: نمودار $-\Delta S_M$ بر حسب دما برای نمونه $SN1100$ در دماهای متفاوت ۱۶۱
- شکل ۶-۲۳: نمودار $-\Delta S_M$ بر حسب دما برای نمونه $S800$ در دماهای متفاوت ۱۶۲
- شکل ۶-۲۴: نمودار ΔT_{ad} بر حسب میدان اعمالی برای نمونه $SN1100$. داخل نمودار: نمودار لگاریتمی ΔT_{ad} بر حسب لگاریتم میدان اعمالی ۱۶۳
- شکل ۶-۲۵: نمودار ΔT_{ad} بر حسب میدان اعمالی برای نمونه $S800$. داخل نمودار: نمودار لگاریتمی ΔT_{ad} بر حسب لگاریتم میدان اعمالی ۱۶۴
- شکل ۶-۲۶: سمت چپ: نمودار $RCP(S)$ بر حسب میدان اعمالی برای نمونه $SN1100$ ۱۶۵
- سمت راست: نمودار نیم پهنای قله بر حسب میدان اعمالی .
- شکل ۶-۲۷: سمت چپ: نمودار $RCP(S)$ بر حسب میدان اعمالی برای نمونه $S800$ ۱۶۶
- سمت راست: نمودار نیم پهنای قله بر حسب میدان اعمالی .
- شکل ۶-۲۸: نمودار H/M بر حسب M^2 برای نمونه $SN1100$ در دماهای متفاوت ۱۶۸

شکل ۶-۲۹: نمودار H/M بر حسب M^2 برای نمونه S_{800} در دماهای متفاوت ۱۶۹

فهرست جدولها:

- جدول ۱-۵: مشخصات مواد اولیه جهت واکنش سل-ژل ۷۹
- جدول ۲-۵: مشخصات نمونه های بدست آمده پس از مراحل مختلف ۸۱
- جدول ۳-۵: ثابتهای شبکه، حجم یاخته واحد و اندازه دانه ها بدست آمده از تحلیل ریتولد نمونه ها ۸۷
- جدول ۴-۵: ثابتهای شبکه و اندازه بلورک ها مربوط به نمونه های سری K ۹۳
- جدول ۵-۵: نتایج برازش داده های تجربی در دمای بالای ۲۲۵ کلوین با مدل پلارونی دررو و بی دررو ۹۷
- جدول ۶-۵: نتایج محاسبه پارامترهای مربوط به شرط هولشتاین و پارامترهای $\exp(\gamma_p), \gamma_p$ ۹۸
- جدول ۷-۵: نتایج محاسبه برازش داده های تجربی با مدل های $2D-VRH$ و $3D-VRH$ ۱۰۰
- جدول ۸-۵: مقادیر محاسبه شده ثابتهای شبکه نمونه های $z=0, 1/3, 2/3$ ۱۲۰
- جدول ۹-۵: پارمترهای محاسبه شده از برازش نمونه های آلایش کم با دو مدل VRH ۱۲۳
- جدول ۱۰-۵: پارمترهای محاسبه شده از برازش نمونه های آلایش کم با مدل SPH دررو ۱۲۳
- جدول ۱-۶: مشخصات مواد اولیه جهت واکنش سل-ژل احتراقی ۱۳۹
- جدول ۲-۶: مقادیر محاسبه شده ثابتهای شبکه نمونه های $LSMO$ ۱۴۲
- جدول ۳-۶: مقادیر بدست آمده از تحلیل داده ها با رابطه کوری- وایس برای نمونه های $LSMO$ ۱۵۲
- جدول ۴-۶: مقادیر بدست آمده از برازش با ۳ مدل برای نمونه $Sr_{0.05}Co_{0.95}O_{3-x}$ ۱۵۸
- جدول ۵-۶: پارامترهای مرتبط به مطالعه مغناطوگرمایی در $\Delta H = 2/5T$ ۱۶۷
- جدول ۶-۶: پارامترهای مرتبط به مطالعه مغناطوگرمایی ترکیبات مختلف ۱۶۷

فصل اول

مقدمه

در دهه های اخیر ترکیبات مختلف اکسیدهای فلزات واسط به صورت گسترده در فیزیک ماده چگال و علم شناخت مواد مورد توجه قرار گرفته اند. فلزات واسط به دسته عناصری در جدول تناوبی مندلیف گفته می شود که در اتم آنها بخشی از لایه ی d پر است. از این دسته مواد عناصری از قبیل تیتانیوم، وانادیوم، کروم، منگنز، آهن، کبالت، نیکل و مس را می توان نام برد که از اهمیت بیشتری برخوردار هستند.

منگنایتها دسته ای از اکسیدهای منگنز هستند که ساختار پروسکایتی^۱ دارند و ویژگیهای بی نظیری از خود نشان می دهند. این ترکیبات برای اولین بار توسط جانکر^۲ و وون سانتن^۳ در سال ۱۹۵۰ مورد مطالعه قرار گرفتند. آنها دریافتند که در ترکیبات $(B=Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+})$ فاز $La_{1-x}B_xMnO_3$ فرومغناطیسی وجود دارد که رفتار آن با رفتار مواد فرومغناطیس معمولی شناخته شده تا آن زمان متفاوت است، چون در این مواد دمای گذار کوری^۴ به شدت به مقدار درصد آلایش (x) وابسته بوده و نکته ی جالب توجه اینکه در دمای گذار مغناطیسی هدایت الکتریکی نیز افزایش قابل توجهی دارد. آنها برای این ترکیبات فرمول عمومی $A_{1-x}B_xMnO_3$ که در آن A از عناصر گروه خاکی نادر مانند La ، Nd و... و B از دسته عناصر گروه آلکالینها مانند Ca ، Sr و... یا یون دوظرفیتی می باشند، بنا نهادند [۱]. اکسیژن در حالت O^{2-} می باشد و نسبت Mn^{4+} به Mn^{3+} با مقدار x مرتبط می شود. این دو دانشمند این ترکیبات را اصطلاحاً منگنایت نامگذاری کردند. نامگذاری این دسته مواد به خاطر حضور منگنز در ترکیب به عنوان ماده ی کلیدی در ایجاد خواص مغناطیسی و الکتریکی است. البته همانطوریکه آنها نیز اشاره کرده اند این نام علمی دقیقی نمی تواند باشد، چرا که اصطلاح منگنایت اساساً برای ترکیبات با درصد کامل Mn^{4+} اطلاق می شود. مطالعات نظری تقریباً در همان سالها توسط زنر^۵ شروع شد و رفتار غیر معمول این دسته مواد توسط مدلی به نام مدل تبادل دوگانه^۶ شرح

¹ Proskite

² Jonker

³ Van Santen

⁴ Curie Temperature Transition

⁵ Zener

⁶ Double Exchange Model

داده شد [۲]. کار زنر با کمی جزئیات نظری بیشتر توسط آندرسن^۱ و هاسگاوا^۲ (۱۹۵۵) و دیجنز^۳ (۱۹۵۶) پیگیری شد [۳]. در سال ۱۹۵۵ والان^۴ و کوهر^۵ پراش نوترونی برخی از ترکیبات $La_xCa_{1-x}MnO_3$ را مطالعه کردند و اولین ساختار مغناطیسی را بر اساس نمودار فازی در منگنیت ها بنا نهادند که شامل فاز پاد فرومغناطیس علاوه بر فاز فرومغناطیس بود [۴].

تا دهه ی ۸۰ پیشرفت قابل توجهی در این حوزه صورت نگرفت تا اینکه در سال ۱۹۹۴ کشف اثر مغناطو مقاومت بزرگ^۶ (CMR) توسط جین^۷ اتفاق افتاد [۵] و توجه محققین به این دسته از مواد مجدداً جلب شد. جین این اثر را در مقاومت الکتریکی لایه های نازک $La-Ca-Mn-O$ با اعمال میدان مغناطیسی در حدود ۵ تسلا و در دمای ۷۷ کلوین مشاهده کرد. البته باید اشاره شود که این پدیده در ادامه ی مطالعات مشابه روی ابررساناهای اکسید مس (کوپرایتها^۸) که در سال ۱۹۸۶ توسط بدتورز^۹ و مولر^{۱۰} انجام شده بود صورت گرفت [۶].

علیرغم تلاشهای زیادی که تاکنون توسط فیزیکدانان در زمینه فیزیک منگنیتها انجام شده و مقالات مروری متعددی هم چاپ شده است [۷-۱۴]، با این حال با توجه به پیچیدگی فیزیک حاکم بر آنها، سوالات زیادی بدون پاسخ مانده است. درجات آزادی بار، اربیتال، شبکه و اسپین و همچنین بر هم کنش قوی بین درجات آزادی باعث به وجود آمدن تنوع فازی بالایی در ترکیبات منگنیتها شده و در نمودار فازی این ترکیبات متغیرهای زیادی وجود دارند که تغییر هر کدام از آنها ویژگیهای منگنیتها را تحت تأثیر قرار می دهد.

تغییر در ویژگیهای فیزیکی منگنیتها باعث شده است که بتوان از آنها در کاربردهای مربوط به فنآوریهای نوین نیز بهره برد. به عنوان مثال از ویژگی های خاصی چون حساس بودن هدایت

¹ Anderson

² Hasegawa

³ De Gennes

⁴ Wallon

⁵ Kohler

⁶ Clossal Magnetoresistance Effect

⁷ Jin

⁸ Cuprites

⁹ Bedronz

¹⁰ Muller

الکتریکی مواد به میدان مغناطیسی اعمالی بزرگ و کوچک، همبستگی قوی ویژگیهای الکتریکی و مغناطیسی آنها در دمای گذار عایق- فلز و در دمای کوری، قطبش پذیری ماده در میدان الکتریکی، وجود ترابرد اسپینی، حسگرهای مغناطیسی، حافظه های مغناطیسی، آشکار سازهای تابش سنج، حسگرهای گازی، الکتروود سوخت حالت جامد، یخچال مغناطیسی، و... بهره برد[۱۵-۲۷].

همچنین منگنایتها در ابعاد نانومتری می توانند جایگزین مناسبی برای مواد مغناطیسی چون مواد ابرپارامغناطیس اکسید آهن، مگنتیت Fe_3O_4 و یا مگمایت $\gamma-Fe_3O_4$ که در فناوری مربوط به داروهای هوشمند به عنوان حاملهای مغناطیسی راهنما به کار گرفته می شوند، در تصویربرداری تشدید مغناطیسی^۱ (*MRI*) روش بیش گرمایی کاربرد دارند، مورد استفاده قرار گیرند[۲۸].

امروزه مطالعه و استفاده از نانوذرات مغناطیسی یکی از زمینه های مورد توجه دانشمندان می باشد، چرا که با تغییر اندازه ذرات پدیده های جالب توجه دیگری ظاهر می شود. نانو ذرات به ذراتی اطلاق می شود که ابعادی تقریبی کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارند. در حالتی که ذرات تا این محدوده کوچک شوند، با وضعیتی روبرو می شوند که نسبت سطح به حجم ذرات بیشتر شده و پدیده های کوانتومی نیز بروز می کنند. لذا در این حالت رفتار مغناطیسی و الکتریکی مواد در حالت نانوساختار نسبت به حالت کپه ای فرق خواهد کرد. بنابراین در ساختارهای لایه نازک و نانوذرات منگنایتها اثراتی چون اثر ابرپارامغناطیس^۲، حالت ابراسپین شیشه ای^۳، اثرات بایاس تبادلی^۴ دیده می می شود.

همچنین در نانوذرات منگنایتها مرتبه گذار فاز مغناطیسی که یکی از پارامترهای مهم ترمودینامیکی است تغییر می کند و یا گذار فاز مغناطیسی به کلی ناپدید می شود. جابجایی دمای گذار و پهن شدن آن هم از جمله اثرات دیگر رایج در نانوساختارهای مغناطیسی است. وجود این خصوصیات متفاوت کاربردهای نوینی را برای این ترکیبات به همراه داشته است. اثر ابرپارامغناطیس

¹ *Magnetic Resonance Imaging*

² *Superparamagnetic*

³ *Spin Glass State*

⁴ *Exchange Bias Effects*

در ایجاد محیط های ضبط مغناطیسی با حجم بالا که امروزه بسیار مورد توجه است، نقش کلیدی داشته و تغییر مرتبه گذار فاز مغناطیسی به کاهش پسماندهای گرمایی و مغناطیسی منجر شده که بازدهی این مواد را در سامانه های یخچال مغناطیسی بالا می برد [۲۹-۳۱].

با کاهش اندازه ی ذرات تا مقیاس نانومتری، اثرات سطح در روی خواص نانوساختارهای مغناطیسی، نمایان تر می شود. این موضوع در نتیجه ی شکسته شدن پیوندهای اتمی و برهم کنشهای آنها در سطح ذرات می باشد. در مواد مغناطیسی، نظم مغناطیسی در سطح ذرات تغییر کرده و روی مشخصه هایی چون مغناطش، دمای گذار و ناهمسانگردی شدیداً تأثیر می گذارد. اثرات کاهش اندازه ی ذرات طوری است که در مواد فرومغناطیس جفت شدگی مغناطیسی دچار سردرگمی یا آشوب شده که اصطلاحاً به آن ناکامی^۱ می گویند. به همین دلیل مغناطش خالص در سطح نانوذرات فرومغناطیس تغییر کرده و لایه ی مرده ی مغناطیسی بوجود می آید که ضخامت آن به اندازه ی ذرات بستگی دارد. همچنین به دلیل ارتباط نزدیک بین ویژگیهای الکتریکی و مغناطیسی که در منگنایتها بارها دیده شده است، خواص ترابرد نانو منگنایتها نیز تغییر خواهد کرد. در مورد نمونه های نانوذرات پادفرومغناطیس، فاز فرومغناطیس و یا فرومغناطیس چرخیده در لایه ی سطحی بروز کرده و مغناطش نمونه را افزایش می دهد. حتی در برخی موارد در ذرات پادفرومغناطیس حالت پایه ی ماده تغییر کرده و فاز غالب فرومغناطیس در آنها ظاهر می شود. در نانوذرات با نظم بار نیز معمولاً پهن شدگی این گذار و گاهاً از بین رفتن نظم بار دیده می شود [۳۲-۴۲].

علاوه بر خواص سطحی، دلایلی چون تنشهای داخلی یا ناهمگنی های شیمیایی نیز می تواند باعث رقابت بین برهم کنشهای تبادل دوگانه و ابر تبدالی شده و ویژگی های متفاوتی را برای نانوذرات به همراه داشته باشد. این نکته در مورد نانو سیم ها و لایه های نازک منگنایتها دیده می شود [۴۳ و ۴۴]. در این نانوساختار ها قطبش اسپینی ایجاد شده می تواند در قطعات اسپینترونیک و دریچه های اسپینی و حافظه های مغناطیسی کاربرد داشته باشد [۴۵ و ۱۰].

¹ Frustration

همچنین کاهش اندازه ی ذرات در نانومگنایتها و لایه های نازک آنها می تواند در پدیده ی مغناطومقاومت میدان کوچک اثرات جالبی داشته باشد [۴۵-۴۸].

تحقیقات نسبتاً خوبی در زمینه ی مگنایتها و مگنایتهای نانوساختار در داخل کشور در دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشگاه صنعتی شریف، دانشگاه فردوسی مشهد و دانشگاه صنعتی شاهرود در پایان نامه های کارشناسی ارشد و رساله های دکتری انجام شده است [۴۹-۵۴]. اما به نظر می رسد که با توجه به گسترده بودن موضوع مگنایتها و خصوصاً جنبه های کاربردی آنها، پژوهشهای زیادی را در این حوزه می توان انجام داد.

در این رساله، برای اولین بار در ایران مطالعه مگنایت های لایه ای^۱ و اثرات کاهش اندازه ذرات بر ویژگیهای الکتریکی و مغناطیسی آن گزارش شده است. همچنین در این رساله خواص مغناطیسی و مغناطوگرمایی نانوذرات مگنایت معمولی گزارش شده است.

در فصل دوم این رساله به اختصار به مبانی نظریه مغناطیسی مواد، برهم کنشهای مغناطیسی در آنها و دسته بندی مواد مغناطیسی اشاره شده است.

در فصل سوم این رساله سعی شده است تا فیزیک مگنایتها از نقطه نظر ساختار بلوری، الکترونی مورد بررسی قرار گرفته و بر هم کنش های موجود در مگنایتها نیز معرفی شود. همچنین در این فصل بخشی به معرفی مدل های نظری مرتبط با ویژگیهای الکتریکی اختصاص داده شده است. در پایان این فصل اثرات مربوط به کاهش اندازه ذرات روی ویژگیهای مغناطیسی و الکتریکی مگنایتها با مروری بر مقالات ارائه شده است.

در فصل چهارم به اختصار به روشهای متداول ساخت مگنایتها اشاره شده و روشهای تجربی مشخصه یابی مگنایتها که عمدتاً در دانشگاه صنعتی اصفهان و همچنین در فرصت مطالعاتی در کشور کانادا انجام شده است، معرفی و به اختصار توضیح داده شده است.

¹Layered Manganites

در فصل پنجم مطالعات مربوط به منگنایتهای لایه ای $LaSr_2Mn_2O_7$ و ترکیبات آلییده شده ی آن با کبالت گزارش شده است. در این بخش برای اولین بار اثر جایگزینی یون کبالت در جایگاه منگنز برای آلیشهای بالا نیز ارائه شده است.

در فصل ششم این رساله مطالعه مربوط به ویژگیهای مغناطیسی نانوذرات منگنایت معمولی $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ و مقایسه ی ویژگیهای مغناطوگرمایی آنها در اثر کاهش اندازه ذرات و تحلیلی از نتایج اندازه گیری آنها ارائه شده است.

فصل دوم

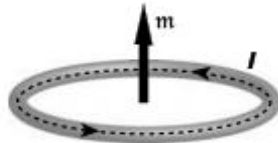
خواص مغناطیسی مواد

بر اساس رفتار مغناطیسی مواد، می توان آنها را طبقه بندی کرد. بنابراین قبل از مرور خواص مگنایتها که در فصل بعد به آن می پردازیم، شناخت این دسته بندی و همچنین بررسی مبانی نظریه مغناطیس شامل برهم کنش های بین یونهای مغناطیسی، مفاهیمی از قبیل مغناطش، پذیرفتاری، حوزه های مغناطیسی و... اهمیت دارد.

۲-۱ مغناطش

جریان اتمی در ماده را می توان به صورت یک حلقه جریان در نظر گرفت. بنابراین می توان آن را به صورت یک دو قطبی مغناطیسی در نظر گرفت. از طرفی میدان مغناطیسی که هر اتم در دور دست تولید می کند تنها با مشخص کردن گشتاور دو قطبی مغناطیسی آن m ، تعیین می شود. اگر گشتاور مغناطیسی متوسط هر اتم یا مولکول m و N تعداد اتم ها یا مولکول ها در واحد حجم باشد، مغناطش M یک ماده را می توان به صورت گشتاور مغناطیسی بر واحد حجم تعریف کرد.

$$M = N m \quad (1-2)$$



شکل ۱-۲: سیم حامل جریان I در حلقه و نمایش گشتاور دو قطبی مغناطیسی ($m=IA$ و A =مساحت حلقه جریان). مواد مغناطیسی بر اساس پذیرفتاری و تراوایی آنها طبقه بندی می شوند، بنابراین این دو کمیت را در ادامه تعریف کرده ایم. نسبت شدت میدان مغناطیسی به میدان به تراوایی تعبیر می شود ::

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (2-2)$$

همچنین پذیرفتاری χ برای میدان dc بر اساس مغناطش M و شدت H تعریف می شود:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3-2)$$

و برای میدان ac پذیرفتاری به صورت زیر تعریف می شود:

$$\chi_{ac} = \frac{dM}{dH} \quad (4-2)$$

که دارای دو مؤلفه‌ی حقیقی، χ' و موهومی، χ'' است. پذیرفتاری مغناطیسی پاسخ ماده‌ی مغناطیسی به میدان اعمالی است که این پاسخ مربوط به رفتار الکترون‌ها در حضور میدان است. الکترون در حال حرکت یک میدان دو قطبی را ایجاد می‌کند و می‌توان گفت که میدان مغناطیسی با این گشتاور دو قطبی الکترون بر هم کنش می‌کند.

مواد بر اساس چگونگی پاسخگویی آنها به میدان مغناطیسی خارجی و نظم مغناطیسی، به مواد دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس، پادفرومغناطیس و فری مغناطیس تقسیم می‌شوند [۴۹ و ۵۵].

۲-۲ دیا مغناطیس

حرکت مداری یک الکترون در مدار اتمی را می‌توان مانند یک جریان کلاسیک که مقاومت الکتریکی آن صفر است، فرض کرد. اعمال میدان مغناطیسی خارجی، شار مغناطیسی را که از داخل حلقه می‌گذرد، تغییر می‌دهد و بنابر قانون القای فاراده یک نیرو محرکه ایجاد می‌کند. این منجر به تغییر شارش جریان و در نتیجه گشتاور مغناطیسی می‌شود و میدان مغناطیسی ضعیفی القاء می‌کند که در خلاف جهت میدان خارجی اعمال شده می‌باشد که با قانون لنز توضیح داده می‌شود. بنابراین پذیرفتاری آنها منفی و البته بسیار کوچک است. در این نوع مواد، پوسته‌ی آخر اتم‌ها پر می‌باشد و بنابراین گشتاور مغناطیسی خالص ندارند.

وابستگی مغناطش به میدان اعمالی در دیامغناطیس‌ها و پذیرفتاری آنها مطابق نظریه‌ی کلاسیک لانتزویین به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\chi = -\frac{\mu_0 Z e^2 n \langle r^2 \rangle}{6 m_e} \quad (۵-۲)$$

که در اینجا n تعداد اتم‌ها در واحد حجم، Z تعداد الکترون‌ها بر اتم و e بار الکترون و m_e جرم الکترون و $\langle r^2 \rangle$ ریشه‌ی میانگین مربعی شعاع اتمی است. پذیرفتاری دیا مغناطیس‌ها مستقل از دما می‌باشد [۵۶].

۲-۳ پارامغناطیس

اتمی که بخشی از لایه خارجی آن پر است، به دلیل داشتن سهم حرکت های مداری و اسپینی الکترون هایش گشتاور مغناطیسی دارد. لذا اتم ها یا مولکول هایی که تعداد الکترون های فرد دارند، یک اسپین الکترونی غیر جفت و یک گشتاور مغناطیسی خالص دارند. موادی که یکی از این اتم ها را در ترکیب خود دارند، از خود خاصیت پارامغناطیسی نشان می دهند.

برای تفسیر پدیده ی پارامغناطیس از تئوری لانژوین استفاده می شود. نظریه ی لانژوین بیان می کند که اتم ها طوری هستند که گشتاور مغناطیسی دائمی دارند و جایگزیده می باشند با اعمال میدان، این گشتاور ها کمی جهت گیری کرده و در جهت میدان قرار می گیرند، اگر حجم واحدی از ماده را که شامل N_V اتم است را در نظر بگیریم که هر کدام دارای گشتاور مغناطیسی μ_m هستند مؤلفه ای از μ_m در جهت میدان به صورت زیر است:

$$\mu_m \cdot \hat{e}_z = \mu_m \cos\theta \quad (۶-۲)$$

که θ زاویه ی بین μ_m و میدان اعمالی است که مقداری پیوسته است. اگر تصویر گشتاورها را در جهت میدان با هم جمع کنیم، گشتاور کل را به دست می آوریم. بنابراین می توان از $\mu_m \cos\theta$ که مربوط به یک گشتاور می باشد متوسط گیری کرده و در تعداد کل ضرب و مغناطش کل را در جهت میدان به دست آوریم. با استفاده از حالات انرژی، پذیرفتاری به صورت زیر تعریف می شود:

$$\chi = \frac{\mu^2_m \mu_0 \mu_V}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (۷-۲)$$

این معادله به معادله کوری معروف می باشد. این معادله بیان می کند که پذیرفتاری به صورت معکوس با دما برای پارامغناطیس ها تغییر می کند [۵۶].

۲-۴ فرومغناطیس

در مواد فرومغناطیس به دلیل برهم کنش بین گشتاورهای مغناطیسی، کسر قابل توجهی از گشتاورهای مغناطیسی مولکولی در جهت ارجحی از بلور به دنبال هم قرار می گیرند. پدیده ی فرومغناطش فقط در دماهای پایین تر از دمای معینی ظاهر می شود. این دما، دمای گذار

فرومغناطیسی و یا به بیان ساده تر دمای کوری نامیده می شود. این دما به نوع ماده ی فرومغناطیسی بستگی دارد. مواد فرومغناطیس دارای مغناطش خود بخودی هستند.

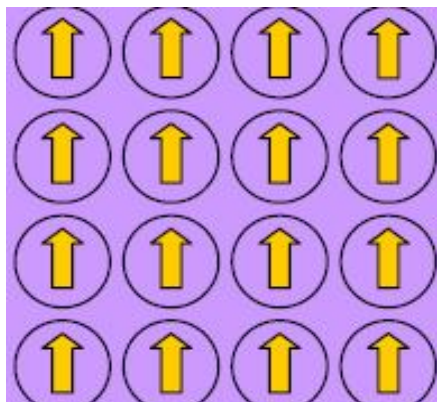
بالای دمای کوری، گشتاورهای مغناطیسی به طور کاتوره ای جهت گیری می کنند و در نتیجه مغناطش کل صفر می شود. در این ناحیه ماده پارامغناطیس می شود و پذیرفتاری آن با رابطه ی زیر بیان می شود:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (۸-۲)$$

این رابطه به قانون کوری- وایس^۱ موسوم است. ثابت C ، ثابت کوری و T_c دمای کوری نامیده می- شوند. این معادله نشان می دهد اگر دما کم و به T_c نزدیک شود، یک واگرایی در χ به وجود می آید و این نشان دهنده ی یک گذار به فاز فرومغناطیس است. در ناحیه ی دماهای $T < T_c$ ، مغناطش خود به خودی همان مغناطش اشباع می شود. با کاهش دما، مغناطش افزایش می یابد و در دمای $T \sim 0 K$ به بیشینه می رسد. بنابراین با کاهش دما دو قطبی های بیشتری در جهت مغناطش قرار می گیرند [۵۷ و ۵۸].

فرومغناطیسها دارای نواحی بسیار کوچک (کوچکتر از دانههای بلوری) با مغناطش خودبه خودی هستند. هر ناحیه تقریباً دارای 10^{15} - 10^9 اتم است (شکل ۲-۲). منظور از مغناطیدگی خودبه خودی، مغناطیدگی خالصی است که به طور یکنواخت در حجم میکروسکوپی و درغیاب میدان، ایجاد می شود و در دمای صفر مطلق به اسپین مربوط است. در داخل هر ناحیه، گشتاورهای مغناطیسی مربوط به حرکت مداری و اسپینی الکترونها در اتمهای مختلف به طور خودبه خودی در راستاهای مشخصی که مربوط به برهم کنش آنها می شود، مرتب شده اند.

¹ Curie-Weiss



شکل ۲-۲: موازی شدن گشتاورهای مغناطیسی اتمی.

در داخل هر ناحیه، گشتاورهای مغناطیسی مربوط به حرکت مداری و اسپینی الکترونها در اتمهای مختلف به طور خودبه خودی در راستاهای مشخصی که مربوط به برهم کنش آنها می شود، مرتب شده اند. سمت گیری این نواحی که حوزه نامیده می شوند به صورت کاتوره ای است به طوری که در شرایط عادی به نظر می آید، ماده هیچ گشتاور مغناطیسی ندارد (شکل ۲-۳).

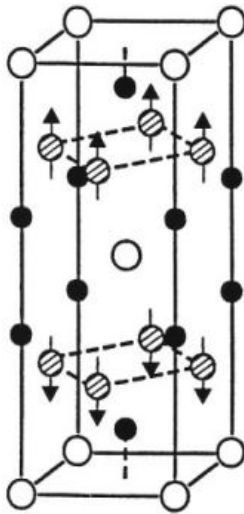


شکل ۲-۳: نواحی یا حوزه های مغناطیسی در یک ماده فرومغناطیس.

وقتی میدان مغناطیسی خارجی اعمال می شود، حوزه هایی که سمت گیری آنها نزدیک به سمت گیری میدان مغناطیسی است شروع به رشد نموده و حوزه های دیگر می چرخند. برآیند گشتاور مغناطیسی حاصل از این نواحی مغناطیسی برابر با مغناطش کل ماده است که نسبت به میدان خارجی خطی نیست.

۲-۵ پاد فرومغناطیس

در بسیاری از ترکیباتی که شامل فلزات واسطه هستند فاز پادفرومغناطیس بوجود می آید [۵۸]. انرژی تبدالی به شدت به فاصله ی بین یون های پارامغناطیسی وابسته است و به نظر می رسد برای اینکه انرژی در حالتی که اسپین های همسایه موازیند، مینیمم باشد به شرایط خاصی نیاز باشد. در بیشتر موارد، انرژی تبدالی وقتی مینیمم می شود که اسپین های همسایه پاد موازی باشند. همخطی اسپین ها در آرایه ی پاد موازی نیز یک گذار حجمی است و در دمایی رخ می دهد که دمای نیل T_N نامیده می شود. این پدیده ی پادفرومغناطیس نامیده می شود. در این فاز مغناطیسی گشتاورهای منظم شده در دو زیر شبکه ی مشابه در هم فرو رفته قرار دارند (شکل ۲-۴)، به طوری که گشتاورها در هر یک از آنها با هم موازیند، ولی اسپین های یک زیر شبکه، با اسپین های زیر شبکه ی دیگر پاد موازی است.



شکل ۲-۴: نمایی از ساختار ترکیب YMn_2Ge_2 با فاز پادفرومغناطیس و با دمای نیل $395 K$ دایره توخالی Y و دایره پر Ge و دایره هاشوردار یون مغناطیسی Mn [۵۶].

در ماده ی پادفرومغناطیسی، چون مجموع گشتاورهای مغناطیسی دو زیرلایه صفر است لذا مغناطیدگی خالصی وجود ندارد و گذار مانند فرومغناطیس ها قابل ملاحظه نیست. در برخی از بلورها که ساختار پیچیده ای دارند، بزرگی گشتاورهای مغناطیسی دو زیر شبکه دقیقاً یکسان نیست. در

نتیجه، وقتی هم خطی پاد موازی خودبه خودی رخ می دهد، ماده به جای داشتن گشتاور مغناطیسی صفر، یک مغناطیدگی خالص دایمی خواهد داشت. این پدیده خاصیت فری مغناطیس نامیده می شود. متداولترین ماده ای که این رفتار را از خود نشان می دهد مگنتیت Fe_3O_4 است که ساختار اسپینل دارد. امروزه موادی که خاصیت فری مغناطیسی دارند، حتی اگر هیچ آهنی نداشته باشد فریت نامیده می شوند [۵۸]. فری مغناطیس هم مانند فرومغناطیس با افزایش دما در یک نقطه ی معین از بین می رود که نقطه ی گذار دمای نیل، نام دارد. بالای این نقطه، ماده پارامغناطیس است، و پذیرفتاری با رابطه ی زیر بیان می شود:

$$\chi = \frac{C}{T + T'_N} \quad (۹-۲)$$

T'_N و C ثابت هایی هستند که به ماده ی مورد نظر بستگی دارد.

۲-۶ برهم کنش یونهای مغناطیسی

همان طور که گفته شد مواد فرومغناطیس و فری مغناطیس می توانند حتی در غیاب میدان مغناطیسی هم گشتاور مغناطش غیر صفر داشته باشند. این رفتار کاملاً بر خلاف رفتار پارامغناطیس ها است.

این مواد هنگامی گشتاور مغناطیسی از خود نشان می دهند که دو قطبی های ذاتی شان در اثر میدان خارجی سمت گیری پیدا کنند. اما مغناطش غیر صفر مواد فرومغناطیس و فری مغناطیس از برهم کنش یون های مغناطیسی حاصل می شود. این برهم کنش ها چندان قوی اند که می توانند همخطی متقابل در گشتاورهای مغناطیسی ایجاد کنند [۴۹].

۲-۶-۱ برهم کنش دوقطبی-دوقطبی

آشکارترین برهم کنش بین یون های مغناطیسی، تأثیر میدان مغناطیسی یک دوقطبی بر دو قطبی همسایه اش است. اما این برهم کنش، جز در دماهای بسیار پائین، بسیار ضعیف است به طوری که می توان گفت که برهم کنش مغناطیسی بین دو قطبی ها کوچکتر از آن است که بتواند مسئول نظم مغناطیسی باشد.

۲-۶-۲ برهم کنش تبادلی

بررسی ها نشان داده است که برهم کنش دو قطبی-دو قطبی نمی تواند فرومغناطیس را توجیه کند و باید به دنبال برهم کنش دیگری بود که خیلی قویتر باشد. رهیافت صحیح مسأله اولین بار توسط هایزنبرگ انجام شد. لازمه ی اصل طرد پائولی نیرویی است وابسته به اسپین، زیرا اصل طرد اسپین را شامل می شود. این نیرو یک نیروی تبادلی قوی است. زیرا از همان مرتبه ی بزرگی نیروی کولنی است. برای مثال مولکول هیدروژن را در نظر بگیرید. در این مولکول، دو الکترون وجود دارد که در میدان کولنی در هسته حرکت می کنند.

دو احتمال برای ترتیب قرارگرفتن اسپین های این الکترون ها وجود دارد: اسپین ها موازی و یا اینکه پادموازیند. اگر اسپین ها موازی باشند اصل طرد اقتضاء می کند که الکترون ها از هم دور باشند، اگر اسپین ها پادموازی باشند، الکترون ها ممکن است به هم نزدیک شوند و توابع موج آنها به نحو قابل ملاحظه ای همپوشانی پیدا کنند. این دو آرایش اسپینی، انرژی های مختلفی دارند، وقتی الکترون ها به هم نزدیک هستند، به واسطه ی نیروی دافعه ی بزرگ کولنی بین آنها، انرژی افزایش می یابد. این مورد به تنهایی حالت اسپین های موازی را مرجح می کند، ولی موارد دیگری هستند که مورد قبلی را جبران و حالت اسپین های پادموازی را مرجح می کنند. این که کدام حالت واقعاً وجود دارد بستگی به این دارد که کدامیک از موارد فوق غالب است.

در مولکول هیدروژن، حالت پایه متناظر با آرایش پادموازی، یعنی حالت غیر مغناطیسی است. ولی در مواد فرومغناطیس حالت عکس غالب است و آرایش موازی انرژی کمتری دارد [۴۹]. انرژی بین دو اسپین را می توان به شکل $V_{ex} = -J s_1 s_2$ که s_1 و s_2 اسپین ها هستند و J ثابت تبادل نام دارد، نوشت. انرژی V_{ex} انرژی تبادلی نامیده می شود. برای اینکه برهم کنش فوق به فرومغناطیس منجر شود، ثابت J باید مثبت باشد، زیرا انرژی حالت اسپین های موازی ($s_1 = s_2$) مساوی $(-J s^2)$ است، در حالی که در حالت اسپین های پادموازی ($s_1 = -s_2$) مقدار انرژی $(J s^2)$ است، در نتیجه فقط در صورتی که J مثبت باشد، $(-J s^2)$ کوچکتر از $(J s^2)$ است. نکته این است که اصل طرد به یک نیروی وابسته

به اسپین بین گشاورهای مغناطیسی منجر می‌شود، که شدت این نیرو اساساً توسط برهم کنش کولنی بیان می‌شود که خیلی قویتر از برهم کنش دوقطبی-دوقطبی است. این برهم کنش، برهم کنش تبادلی مستقیم است [۴۹ و ۵۸].

۲-۶-۳ برهم کنش تبادلی غیر مستقیم

برهم کنش تبادلی مستقیم قادر به توضیح نظم مغناطیسی موجود در فلزات خاکی نادر نیست. در فلزات خاکی نادر و آلایژها، گشاورهای مغناطیسی با حالت‌های $4f$ که خیلی جایگزیده هستند و به طور جزئی اشغال شده اند، تعیین می‌شوند. حالت‌های ظرفیت عبارتند از $5d^1 6s^2$. بسیاری از فلزات خاکی نادر و آلایژها، در دماهای بالاتر از چند صد کلونین دارای نظم مغناطیسی (فرومغناطیسی، پاد فرومغناطیسی) هستند. سؤالی که پیش می‌آید این است که چگونه گشاورهای مغناطیسی بر روی یک فلز خاکی نادر با فلز دیگر جفت می‌شود.

مدل هایزنبرگ که برای دستگاههای با توابع موج جایگزیده تعریف شد، نیاز به پرش الکترون دارد. احتمال پرش الکترون از حالت $4f$ به حالت دیگر در جایگاه کناری خیلی پایین است و بنابراین تبادل هایزنبرگ در این جا کار نمی‌کند. در این حالت (یعنی در مورد فلزات خاکی نادر) الکترون‌های رسانشی نقش واسطه را دارند. یعنی در هر جایگاه، الکترون‌های رسانشی اطراف خود را قطبیده می‌کنند و جهت آنها را در جهت خود قرار می‌دهند. (توابع موج الکترون‌های آزاد لایه $6s$ ی ظرفیت $6s$ دارای دامنه‌ی موج قابل توجهی در $2f$ ‌های کوچک هستند). این الکترون‌های رسانشی قطبیده شده، به دلیل اینکه توابع موج آنها گسترده ترند، ارتباط اسپینی را با جایگاه‌های دیگر برقرار می‌کنند. این شکل از تبادل غیر مستقیم معمولاً به مدل $RKKY$ معروف است [۵۵].

۲-۶-۴ برهم کنش ابر تبادلی^۲

در ساختمان بلوری مغناطیس‌های سرامیکی نظیر فریت‌ها، آنیون‌های غیر مغناطیسی نظیر اکسیژن در آرایشی خاص، پیکربندی اصلی ساختار را تشکیل داده و کاتیون‌های مغناطیسی نظیر

¹ Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)

² Super-Exchange

آهن فضاهای خالی بین آنیون ها را اشغال می کنند. در این حالت برهم کنش بین آن دسته از کاتیون های مغناطیسی که اربیتال الکترونی آنها با یکدیگر همپوشانی ندارند از طریق الکترون های موجود در آنیون های غیر مغناطیسی که واسطه قرار گرفته اند صورت می گیرد. این نوع برهم کنش به برهم کنش ابر تبادلی معروف است و تعیین کننده نظم مغناطیسی این نوع ساختارها است. در یک ساختار مغناطیسی زمانی که یک کاتیون فلزی در شبکه فرعی a و کاتیون دیگری در شبکه فرعی b و یون اکسیژن بین آنها قرار می گیرد، همپوشانی اربیتال های توابع موج $2p$ اکسیژن و $3d$ کاتیون های فلزی فقط با اسپین های یکسان امکان پذیر است. زیرا در حالت پایدار یون اکسیژن دارای دو بار منفی بوده و نسبت دادن یک یا سه بار منفی به آن صحیح نیست. این نوع از همپوشانی در برهم کنش ابر تبادلی سبب می شود که نظم مغناطیسی موجود در شبکه های فرعی a و b پاد موازی شده و سبب شکل گیری نظم های پاد فرو مغناطیس و فری مغناطیس در اکسیدهای مغناطیسی شود [۵۹].

فصل سوم

مروری بر منگنایتها

۱-۳ منگنایتها

همانطوریکه در فصل قبل اشاره شد، حدود ۶۰ سال از اولین گزارش منگنایتها توسط جانکر و وان سانتن می گذرد ولی هنوز این دسته از مواد به خاطر داشتن فیزیک غنی و کاربردهایی که برای آنها متصور می شود، مورد علاقه ی دانشمندان سامانه های همبسته قوی می باشد. تعداد زیاد مقالات چاپ شده در مجلات معتبر گواه بر این موضوع می باشد. همچنین وجود پدیده هایی چون مغناطومقاومت، قطبش اسپینی، اثر مغناطوگرمایی، هدایت الکترونی و یونی این دسته از مواد سرامیکی که دارای ویژگیهای مکانیکی قابل قبولی نیز می باشند مورد توجه محققین سامانه های فناوری های جدید قرار داده است. جهت درک هر چه بهتر ویژگیهای مغناطیسی و الکتریکی منگنایتها ابتدا در این فصل ساختار بلوری و الکترونی آنها را مرور کرده و مبانی فیزیک منگنایتها را مورد توجه قرار می دهیم.

۱-۱-۳ ساختار بلوری

منگنایتها دسته ای از اکسیدهای منگنز با ساختار پروسکایتی و یا لایه ای هستند که خانواده بزرگی از سرامیک ها را در بر می گیرند. نام پروسکایت از ماده معدنی خاصی به نام پروسکایت گرفته شده است که اولین بار در سال ۱۸۳۰ میلادی توسط یک معدن شناس روسی به نام رز گاستاو^۱ کشف شد و به نام معدن شناس مشهور روسی کانت لَو الکسیویچ وَن پروسکی^۲ نامگذاری شد. فرمول کلی پروسکایتها به صورت ABO_3 است که در آن اتمهای A و B به ترتیب کاتیونهای فلزی ۲ و ۴ ظرفیتی هستند و اکسیژن در حالت 2^- است. اندازه کاتیون A معمولاً بزرگتر از اندازه کاتیونهای فلزی B است. حدود ۵۰ عنصر مختلف یعنی تقریباً نیمی از عناصر جدول تناوبی می توانند در مکان اتمی A و B قرار بگیرند.

¹ Rose Gustav

²² Count Lev Aleksevich Van Provskite

این ترکیبات در زمینه های مختلف علمی شامل فیزیک، شیمی، زمین شناسی، مواد و غیره مورد توجه می باشند و دارای ویژگیهای الکتریکی منحصر به فرد همراه با گذار فاز در دماهای مختلف بوده که این موضوع می تواند روی ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی آن اثر بگذارد. این ترکیبات دارای مقاومت الکتریکی و نقطه ذوب بالایی بوده و پیوند های قوی درون این ترکیبات خاصیت مکانیکی (سختی) خوبی برای پروسکایت ایجاد کرده است به نحوی که تغییر شکل و ذوب آنها مشکل است. پروسکایت ها می توانند در هر یک از ساختارهای بلوری مکعبی^۱، چارگوشی^۲، راستگوشی^۳ و لوزی رخ^۴ شکل بگیرند.

اعمال میدان خارجی و تغییر دما می تواند باعث تغییر ساختار شبکه ی بلوری شود. معمولاً این قبیل تغییر شکل ها آثار قابل ملاحظه ای بر ویژگیهای فیزیکی آن مثل رسانایی الکتریکی، خواص دی الکتریک و خواص مغناطیسی ایجاد می کنند. منگنایتها در موارد نادری ساختار بلوری پروسکایتی مکعبی دارند و بر اثر عواملی مانند آرایش، دما، فشار، میدان مغناطیسی، تغییر میانگین شعاع کاتیونها و اثریان تلر^۵ ساختار بلوری آنها ممکن است از ساختار بلوری مکعبی به چارگوشی، راست گوشه یا لوزی رخ تغییر کند [۹]. فرمول شیمیایی منگنایت های پروسکایتی به صورت $AMnO_3$ می باشد (شکل ۳-۱). با ترکیب پروسکایت $AMnO_3$ و $BMnO_3$ با روشهای شیمیایی یا فیزیکی، ماده ی جدیدی با فرمول $A_{1-x}B_xMnO_3$ به وجود می آید. در این ماده یون مهمان B در جایگاه یونهای میزبان A قرار می گیرد. A یک یا چند عنصر سه ظرفیتی مانند Gd, Sm, Nd, Pr, La و... و B یک یا چند عنصر دو ظرفیتی مانند Pb, Ca, Ba, Sr و یا یک عنصر یک ظرفیتی مثل Ag, K, Na می باشند.

¹ Cubic

² Tetragonal

³ Orthorhombic

⁴ Rhombohedral

⁵ Jahn-Teller Effect



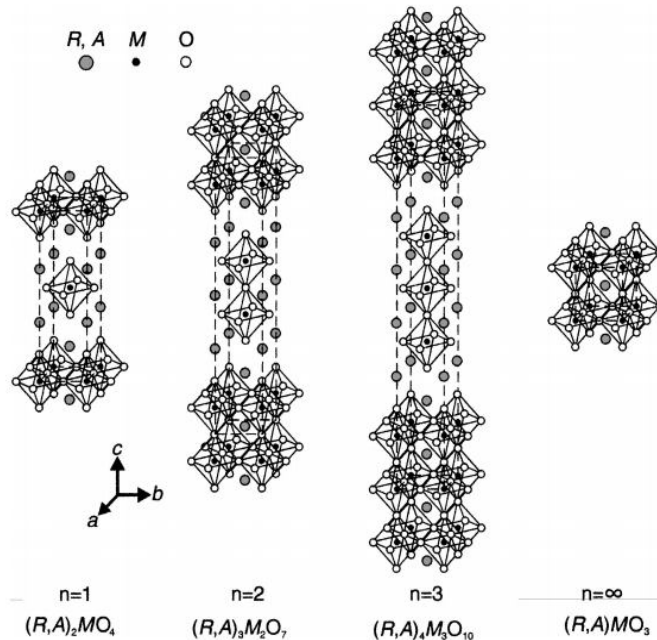
شکل ۳-۱: نمایشی از سلول واحد ساختار پروسکایت [۷].

با آلایش منگنایتها ویژگیهای فیزیکی آنها کاملاً تغییر می کند. به عنوان مثال $LaMnO_3$ عایق و دارای گذار پادفرومغناطیس در دمای $T_N \sim 140 K$ و $CaMnO_3$ عایق بوده و نیز در دمای $130 K$ T_N نظم اسپینی دارند. اما $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ از خود ویژگیهای مغناطیسی متفاوتی نشان می دهد. با تغییر مقادیر Ca گذارهای مختلف فرو مغناطیس فلزی، فرومغناطیس عایق و پادفرومغناطیس در آنها بوجود می آید و پدیده های جالبی چون CMR و نظم بار در ماده دیده می شود. مرور کاملی از ویژگیهای این ماده و پروسکایتها در مقاله مروری پروفیسور کوی^۱ آورده شده است [۷].

نوع دیگری از نامگذاری برای منگنایتها به نام رادلسن - پوپر^۲ (RP) نیز مرسوم است که به صورت $(A,B)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ در نظر گرفته می شوند که n تعداد صفحات MnO_2 بین صفحات $A-B$ ایجاد شده در سلول واحد است. (شکل ۳-۲) به عبارتی تعداد هشت وجهی های MnO_6 در داخل سلول واحد).

¹ Coey

² Ruddlesden-Popper



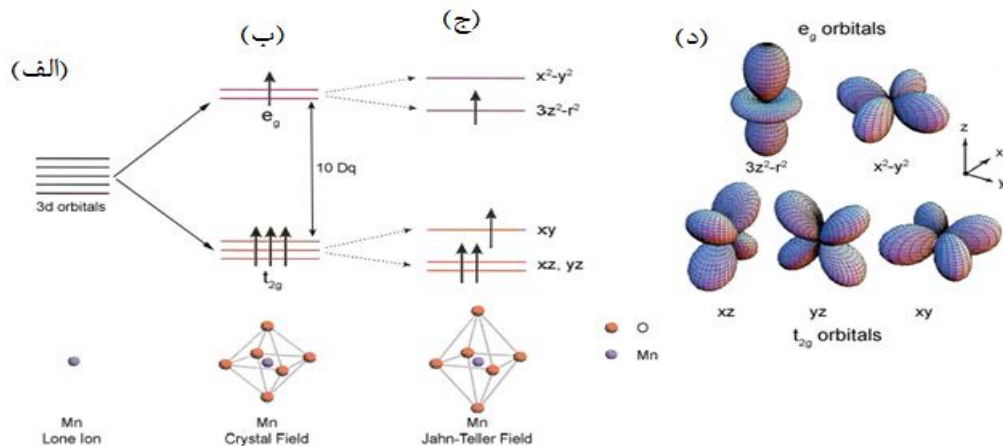
شکل ۳-۲: سری رادلسن-پوپر $(R,A)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ [۱۰].

استفاده از این نامگذاری معمولاً برای منگنایت‌های لایه ای مرسوم است. در منگنایت لایه ای ساختار به صورت چارگوش می باشد که اجزای تشکیل دهنده آن هشت وجهی های می باشند که شبیه منگنایت‌های معمولی می تواند در اثر عوامل مختلفی که اشاره شد از حالت ایده آل مکعبی خارج شوند.

۳-۱-۲ ساختار الکترونی و واپیچش یان-تلر

خواص مغناطیسی و الکتریکی منگنایتها تا حد زیادی به ساختار الکترونی یون منگنز مربوط می شود، این یون فلز واسطه در ترکیب در مرکز هشت وجهی MnO_6 قرار می گیرد (شکل ۳-۱). عدد اتمی منگنز ۲۵ و آرایش الکترونی آن در حالت پایه به صورت $[Ar] 4s^2 3d^5$ است. بخشی از لایه ی آخر اتم منگنز $3d$ پر می باشد و دارای تبهگنی پنج گانه است. این اتم هنگامی که در ساختار بلوری منگنایتها قرار می گیرد، ظرفیتهای مختلف دارد. به عنوان مثال منگنز به صورت یونهای Mn^{4+} و Mn^{3+} در $Ca^{+2}Mn^{+4}O_3$ و $La^{+3}Mn^{+3}O_3$ ظاهر می شود. یا به صورت آمیخته ای از هر دو یون در $La^{+3}_{1-x}Ca^{+2}_xMn^{+3}_{1-x}Mn^{+4}_xO_3$ خواهیم داشت.

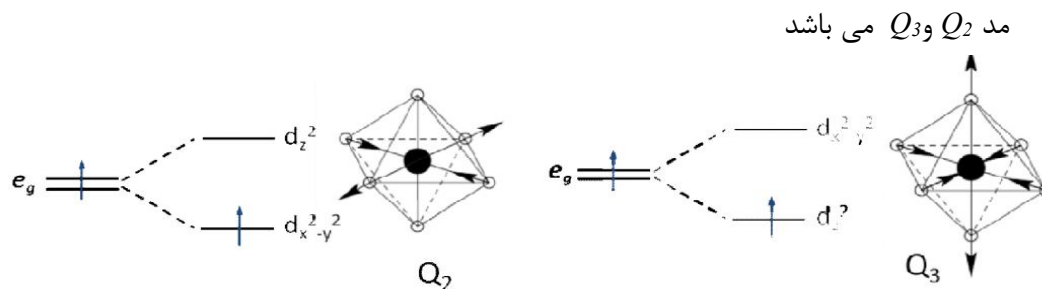
به دلیل وجود میدان های بلوری (برهم کنش کولونی) ناشی از تشکیل این هشت وجهی، تراز $3d$ اتم منگنز در داخل بلور شکافته می شود که در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. تراز $3d$ به دو تراز با نامهای e_g و t_{2g} شکافته شده که تراز t_{2g} با اربیتالهای d_{xy} ، d_{yz} و d_{zx} دارای انرژی پائین تری نسبت به تراز e_g است که دارای دو اربیتال با نامهای $d_{x^2-y^2}$ و $d_{3z^2-r^2}$ است.



شکل ۳-۳ (الف) ترازهای تبهگن (ب) شکافتگی ترازها در اثر میدان بلوری (ج) جداشدگی ترازهای تبهگن e_g و t_{2g} در اثر میدان یان-تلر) شکل اربیتالها [۹].

نحوه پر شدن این تراز ها مطابق اصل هوند می باشد طوری که اسپینها هم جهت شده تا برهم کنش کولنی بین الکترونها کمینه شود. اختلاف انرژی ترازهای e_g و t_{2g} از مرتبه $\Delta_o = 1eV$ که در بعضی موارد این عدد را با $10Dq$ نشان می دهند. علت داشتن انرژی بالاتر اربیتالهای e_g را می توان به تأثیر میدان بلوری ارتباط داد. هم پوشانی اربیتالهای t_{2g} با اربیتالهای $2p$ اکسیژن بسیار کم است. لذا الکترونهای t_{2g} شدیداً جایگزیده هستند. ولی برعکس هم پوشانی اربیتالهای e_g یون Mn^{3+} با اربیتال $2p$ اکسیژن به اندازه کافی بزرگ است طوری که الکترونهای e_g قادر هستند در شبکه جابجا شوند. همچنین دیده می شود که ترازهای e_g و t_{2g} نیز از حالت تبهگنی خارج شده که به آن شکافتگی یان - تلر می گویند. در واقع این اثر از برهم کنش الکترونها با فونونهای شبکه ی بلوری حاصل می شود که مجموعه ی مولکولی از نظر ساختاری دچار واپیچش شده و به حالتی با تقارن

کمتر می رود. این اثر باعث تغییر شکل هشت وجهی MnO_6 می شود. واپیچش یان-تالر دارای دو



شکل ۳-۴: مدهای Q_2 و Q_3 واپیچش یان - تالر [۷].

همانطوریکه در شکل ۳-۴ دیده می شود این تغییر با کشیده شدن موقعیت اکسیژن در شبکه مکعبی در راستای محور z که با اربیتال های $3z^2-r^2$ جفت می شود و یا با کشیدگی موقعیت های اکسیژن در راستای محورهای x و y که با اوربیتال x^2-y^2 جفت می شود، همراه است. این اثر در یون های Mn^{4+} که الکترون e_g ندارد و در یون Mn^{2+} که دو الکترون e_g دارد، رخ نمی دهد. لذا در پروسکایت $LaMnO_3$ که یونهای منگنز به صورت سه ظرفیتی در ترکیب حضور دارند اثر یان-تالر به صورت دسته جمعی و استاتیک در شبکه بلوری دیده می شود. وقتی یونهای Mn^{4+} در این پروسکایت در اثر آرایش زیاد می شود یونهای Mn^{3+} و Mn^{4+} که یکی از آنها یون یان-تالر و دیگری نمی باشد در کنار هم قرار می گیرند. هنگام جهش یک الکترون در بین این یونها واپیچش یان - تالر از یک یون به یون دیگر منتقل می شود که به آن اثر یان - تالر دینامیکی می گویند. به مجموع الکترون و واپیچش وابسته به آن پولارون گفته می شود. بنابراین پلارون یک شبه ذره می باشد که در مباحث مربوط به ویژگیهای الکتریکی منگنایتها در مورد پلارونها و جهش آنها در فاز پارامغناطیس - عایق صحبت خواهیم کرد. پس در واقع حضور Mn^{4+} امکان سازوکار تبادل دو گانه ی لازم برای رفتار فرو مغناطیس فلزی را تأمین می سازد و همچنین به از بین رفتن اعوجاج یان - تالر مربوط به یونهای Mn^{3+} کمک کرده و ساختار را به مکعبی نزدیک تر می سازد [۷-۸ و ۵۱].

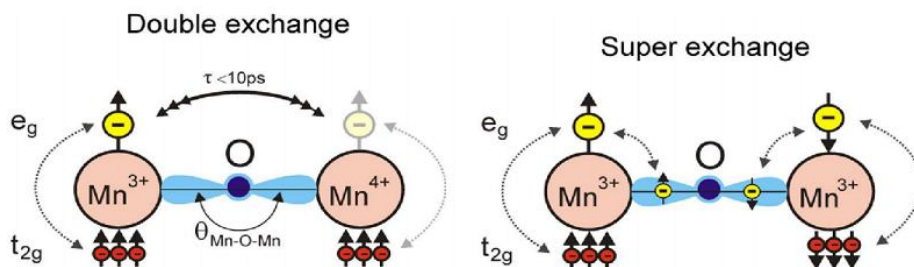
۳-۱-۳ برهم کنش های مغناطیسی و حالت‌های مغناطیسی در منگنایتها

همانطوریکه در فصل دوم اشاره شد، یکی از مباحث مهم در فیزیک منگنایتها، درک درست از برهم کنشهای مغناطیسی در ماده می باشد. طبق اصل هوند، اتمهای منزوی با اربیتالهای اشغال نشده، دارای گشتاور مغناطیسی اتمی هستند. این برهم کنش درون اتمی است و با برهم کنشهای بین اتمهای مغناطیسی تفاوت دارد. برهم کنش از نوع دوقطبی-دوقطبی، برهم کنش تبدالی مستقیم و غیر مستقیم و برهم کنشهای تبدالی از جمله برهم کنشهایی هستند که از برهم کنش یون های مغناطیسی حاصل می شود.

همانطوریکه قبلاً اشاره شد، در مواد مغناطیسی، اندازه حرکت زاویه ای الکترونها در اربیتالهای مربوطه معادل دو قطبی مغناطیسی است که منشاء میدان مغناطیسی در آنها می باشد. برهم کنش این دوقطبی ها در ماده در واقع به معنای تأثیر میدان مغناطیسی یک دو قطبی روی دوقطبی دیگر می باشد. البته برهم کنش دوقطبی-دوقطبی جز در دماهای بسیار پایین، خیلی ضعیف بوده و می توان از آن صرف نظر کرد. اما وقتی دو یون مغناطیسی در مجاور هم در ساختار یک مولکول قرار می گیرند برهم کنش بین آنها از نوع تبدالی می باشد. این بدان معناست که برهم کنش از هم پوشانی ابر الکترونی حاصل می شود که می تواند از نوع مستقیم، غیر مستقیم، دو گانه و یا ابر تبدالی باشد. در برهم کنش مستقیم الکترون اتمهای مغناطیسی (الکترون مغناطیسی) ماده که در کنار یکدیگر قرار دارند با هم برهم کنش دارند که با برهم کنش هایزبرگ توصیف می شود. اما در دسته ی دیگری از مواد مغناطیسی مانند فلزات خاکی نادر و آلیاژهای آنها که اربیتال $4f$ آنها به طور جزئی پر شده است گشتاور های مغناطیسی در حالت‌های شدیداً جایگزیده هستند، لذا برهم کنش آنها توسط عامل دیگری که می تواند الکترونهای رسانشی باشند ایجاد شود. در منگنایتها برهمکنش تبادل دوگانه و ابرتبدالی وجود دارد که در ادامه درباره آن ها صحبت می کنیم.

۳-۱-۳-۱ برهم کنش تبادلی دو گانه و ابر تبادلی

درک هرچه بهتر فیزیک مرتبط با منگنایت‌های پروسکایتی ایجاب می کند که برهم کنش‌های مغناطیسی ممکن که بین یونهای Mn در ترکیب رخ می دهد همانند برهم کنش تبادل دوگانه و ابر تبادلی معرفی شود. به دلیل اینکه فاصله ی یونهای مغناطیسی به اندازه ی کافی کوچک نیست، لذا برهم کنش بین آنها از نوع غیر مستقیم می باشد که واسطه ی این برهم کنش، یون اکسیژن است. در منگنایتها برهم کنش بین دو یون مغناطیسی با ظرفیت های یکسان با برهم کنش های ابر تبادلی و برهم کنش بین دو یون مغناطیسی با ظرفیتهای متفاوت با برهم کنش های تبادل دوگانه توصیف می شود. در برهم کنش ابر تبادلی همانطوریکه در شکل ۳-۵، سمت راست، مشاهده می شود اصل طرد پاولی ایجاب می کند که اسپین الکترونهاى اربیتال $2p$ اکسیژن در حالت پاد موازی قرار گیرند، از طرفی الکترون یونهای مغناطیسی مجاور اکسیژن با این الکترونها جفت می شوند. این وضعیت باعث می شود که در نهایت اسپین یونهای مغناطیسی پادموازی باشد و لذا در مجموع جفت شدگی پادفرومغناطیس خواهیم داشت. لذا منگنایت‌هایی چون $CaMn^{4+}O_3$ و $PrMn^{3+}O_3$ ، $LaMn^{3+}O_3$ چون پادفرو مغناطیس هستند. البته باید اشاره شود که برهم کنش های ابر تبادلی می تواند با شرایط خاص منجر به جفت شدگی فرومغناطیس شود، این حالت مربوط به وقتی است که الکترونهای یونهای مغناطیسی با الکترونهای اربیتال $2p$ از سمت دیگر برهم کنش داشته باشد [۶۰].



شکل ۳-۵: نمایی از سازوکار برهم کنش های تبادل دوگانه و ابر تبادلی [۶۱].

برهم کنش تبادل دوگانه برای توجیه فاز فرومغناطیس در منگنایتها برای اولین بار توسط زنر در سال ۱۹۵۱ ارائه شد [۲]. برهم کنش تبادل دوگانه جفت شدگی دو کاتیون با اربیتالهای اکسیژن می باشد ولی سازوکار آن با برهم کنش ابر تبادلی متفاوت است. در این مدل، انتقال الکترون دو مرحله ای است. مرحله ی اول: انتقال الکترون از Mn^{3+} به اربیتال $2p$ اکسیژن همسایه و دومین مرحله: انتقال الکترون از اربیتال $2p$ اکسیژن به یون Mn^{4+} همسایه می باشد. به خاطر جفت شدگی قانون هوند، اسپین الکترون e_g با اسپینهای t_{2g} موازی است و جهت اسپین الکترون e_g در حین پرش تغییر نمی کند. لذا تحت این شرایط جفت شدگی فرومغناطیس خواهیم داشت. زمان متوسط جهش حدود 10 ps می باشد و احتمال حضور الکترون در اربیتالهای $3d$ هر دو یون منگنز غیر صفر است. مدل تبادل دوگانه علاوه بر توجیه فاز فرومغناطیسی، سازوکار رسانش الکتریکی را نیز در بر دارد. طبق این مدل بهترین حالت رسانشی هنگامی است که اسپین یونها موازی هم بوده و موازی اسپین الکترونهای رسانشی نیز باشد.

زنر با استفاده از بحث نیمه کلاسیکی، هدایت الکتریکی را پیشگویی کرد [۲]:

$$\sigma = \frac{xe^2 T_C}{ah T} \quad (1-3)$$

که a فاصله $Mn-Mn$ ، h ثابت پلانک، x کسر یون Mn^{4+} در ترکیب منگنایت و T_C دمای کوری است. مدل اولیه زنر توسط اندرسون و هاسگاوا توسعه داده شد [۳]. آنها توضیح دادند که یک راه بهتر برای توصیف حرکت الکترونها از یک یون منگنز به یون دیگر به این صورت است که ابتدا یک الکترون از یون اکسیژن به یون Mn^{4+} منتقل شود. در این حالت یونها دو طرف اکسیژن به صورت Mn^{3+} در می آیند. سپس با انتقال یک الکترون از یون Mn^{3+} به یون اکسیژن، این یون به Mn^{4+} تبدیل می شود. مهم ترین کار اندرسون و هاسگاوا که بر اساس محاسبات نیمه کلاسیکی انجام شد، به دست آوردن رابطه ای برای دامنه جهش الکترونها در بین دو یون منگنز که کنار هم قرار دارند است. رابطه ی مربوط به همپوشانی بین اربیتالهای p ی اکسیژن و d یون منگنز به صورت رابطه ی زیر به دست می آید:

$$t_{ij} = t_{ij}^0 \cos(\theta_{ij} / 2) \quad (2-3)$$

طبق این رابطه بیشترین دامنه‌ی جهش، زمانی است که زاویه‌ی بین اسپین یون‌های کنار هم، θ_{ij} ، صفر باشد. به عبارت دیگر اسپین یون‌های منگنز موازی هم باشند. در حالتی که اسپین یون‌ها پاد موازی باشند، یعنی یون‌های منگنز در فاز پادفرومغناطیس باشند، دامنه جهش صفر می‌شود. همچنین کوبو^۱ و اوها^۲ نیز در سال ۱۹۷۲ تبادل دوگانه مغناطیسی با رهیافت کاملی از کوانتوم مکانیک در نظر گرفتند [۶۲]. در کنار آن کارهای تئوری زیادی برای توصیف ویژگیهای الکتریکی و مغناطیسی در سالهای اخیر انجام شده است [۱۰].

۳-۱-۴ فاز های مغناطیسی در منگنایتها

به دلیل وجود رقابت برهم کنشهای تبادل دوگانه و ابرتبادلی و الکترون-فونون در منگنایتها حالت‌های مختلف مغناطیسی نظیر پارامغناطیس، فرومغناطیس، پادفرومغناطیس و پادفرومغناطیس چرخیده و از لحاظ الکتریکی فاز فلزی و عایقی گزارش شده اند [۷-۱۰]. اگر علاوه بر رقابت‌های موجود، شکل گیری انواع نظم در منگنایتها را در نظر بگیریم، تعداد پارامترهای فیزیکی که ویژگیهای فیزیکی منگنایتها را متأثر می کند زیاد می شود. لذا همزیستی چند فاز مغناطیسی با همدیگر در منگنایتها موضوعی است که توسط مدلهای تجربی و نتایج تجربی بارها گزارش شده است [۱۰، ۶۳].

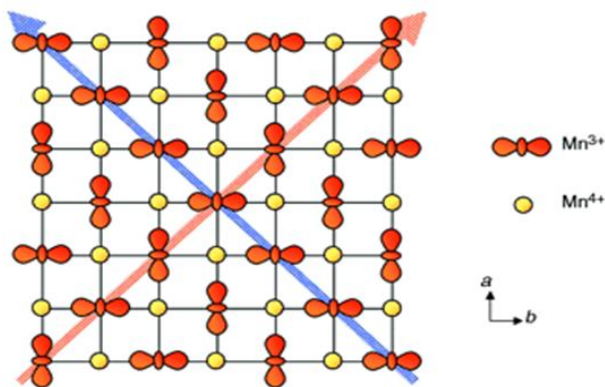
جفت شدگی بین درجات آزادی در بیشتر اکسیدهای فلزی منجر به انواع نظم در منگنایتها خواهد شد که در ادامه به آن پرداخته شده است.

نظم بار: در منگنایتها یونهای Mn^{4+} و Mn^{3+} در حالتی کاتوره ای در شبکه بلوری توزیع شده اند. برهم کنش های کولونی موجود بین این یونها در حالت خاصی که معمولاً در حالت مساوی این یونها می باشد، نظم می گیرند. در این حالت الکترونها متحرک روی یونهای خاصی جایگزیده می شوند و شبکه ی منظمی در ساختار شبکه بوجود می آید. این حالت در ماده در دمای خاصی رخ می دهد که به آن دمای نظم بار می گویند. جایگزیده شدن حاملهای بار در این دما همراه با تغییر مقاومت

¹ Kubo

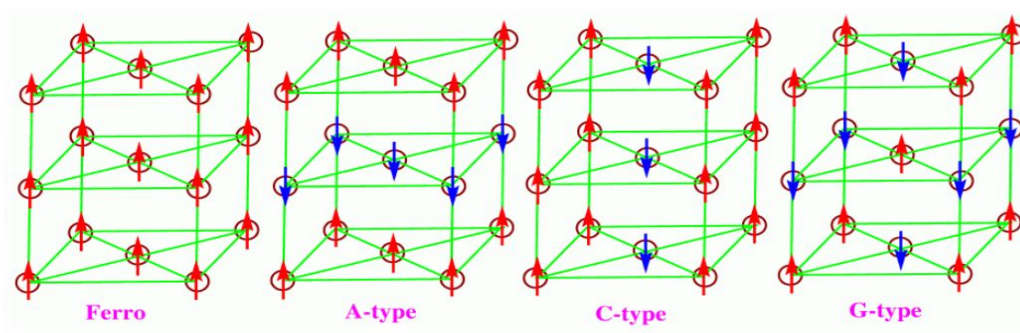
² Ohata

الکتریکی در ماده می باشد. این پدیده برای اولین بار توسط والان وکوهلر کشف شد [۴]. گود ایناف^۱ تفسیر فیزیکی حالت نظم بار را ارائه داد [۶۰]. با اعمال میدان مغناطیسی روی منگنایتها با نظم بار، مقاومت ویژه ماده تغییر می کند و در برخی از منگنایتها این حالت از بین می رود [۱۰].



شکل ۳-۶: نمایی از نظم بار در منگنایت $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ [۱۰].

نظم اسپین: برهم کنشهای موجود در منگنایتها باعث می شود که اسپین الکترونها در جهت های خاصی شکل بگیرند. به عنوان مثال اگر اسپین آنها با هم موازی شود حالت فرومغناطیس و اگر اسپین آنها در حالت پادموازی باشد حالت پادفرومغناطیس شکل می گیرد. معمولاً حالت پادفرومغناطیس در ساختارهای پروسکایتی به سه صورت می باشد که در شکل ۳-۷ مشاهده می شود.

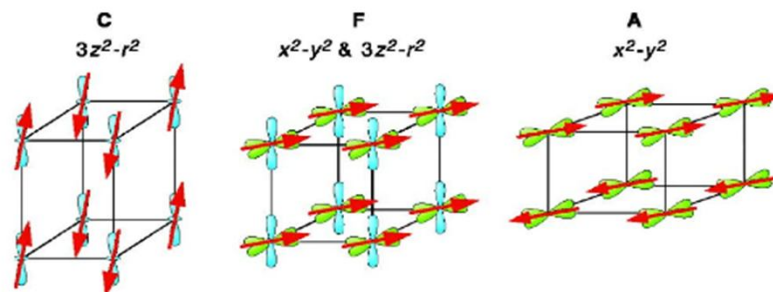


شکل ۳-۷: نمایی از انواع حالات نظم اسپین، الف) فرومغناطیس ب، ج ود) آرایشهای مختلف نظم

پادفرومغناطیس [۱۰].

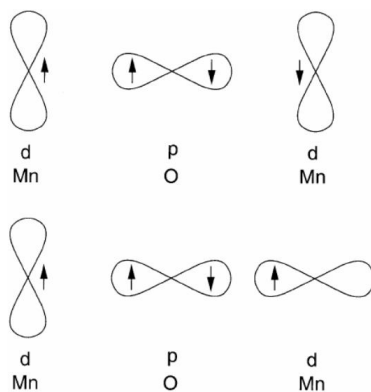
¹ Goodenough

نظم اربیتال: شکل گیری اربیتالهای پنج گانه $3d$ (شکل ۳-۳) در منگنایتها می تواند به صورتهای مختلف باشد. در شکل ۳-۸ آرایشهای مختلف آن نشان داده شده است.

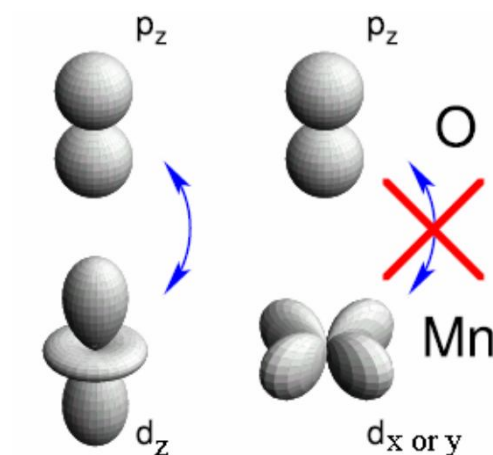


شکل ۳-۸: نمایی از سه وضعیت نظم اربیتالها [۱۰].

وضعیتهای مختلف جفت شدگی این اربیتالها روی خواص الکتریکی و مغناطیسی تأثیر بسزایی دارد. در شکل ۳-۹ به عنوان یک مثال نوعی تأثیر جفت شدگی اربیتالها نشان داده شده است. اگر فرض کنیم که سمت چپ این پیکربندی یک اربیتال $3z^2-r^2$ باشد. ابر الکترونی یون اکسیژن جفت شده و اسپین الکترون به سمت بالا می باشد. طبق اصل هوند الکترون دوم یون اکسیژن به سمت پایین قرار می گیرد و می تواند با یون دیگر که در سمت چپ پیوند قرار دارد پیوند برقرار کند. اگر یونهای Mn با اربیتال اشغال شده با اسپین بالا به اکسیژن متصل شوند برهم کنش فرومغناطیس خواهد بود ولی اگر یونهای Mn با اربیتالهای اشغال شده با اسپین پایین پیوند دهند حالت پاد فرومغناطیس بوجود می آید.

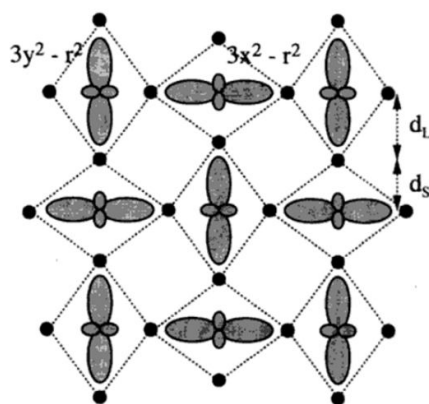


شکل ۳-۹: نقش نظم اربیتال در ایجاد حالتی فازی فرو- و پادفرومغناطیس [۵۳].



شکل ۳-۱۰: تاثیر نظم اربیتال در برهم کنش تبادل دوگانه [۵۳].

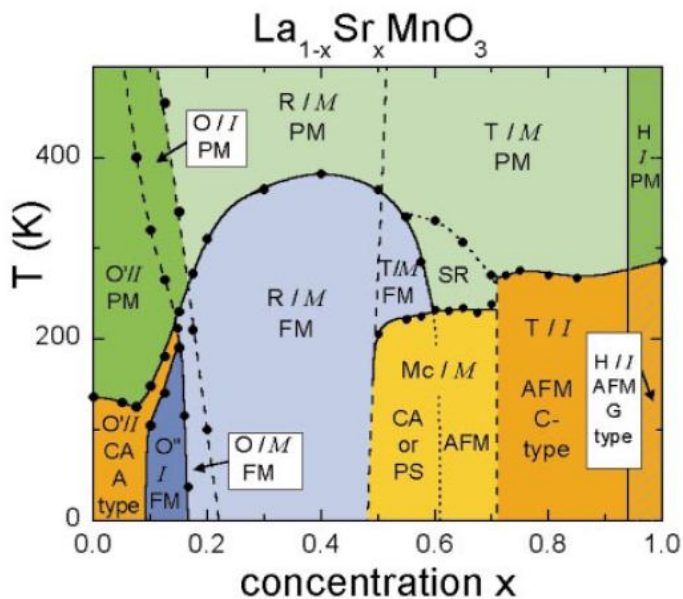
لذا همانطوریکه در شکل ۳-۱۰ دیده می شود، نظم اربیتالی می تواند برهم کنش های تبدالی را تقویت یا تضعیف کند. به عنوان مثال در منگنایت های لانتانوم - استرانسیوم، در ترکیب پایه $LaMnO_3$ نظم اربیتالهای $3x^2-r^2$ و $3y^2-r^2$ وجود دارد و فاز ماده پادرومغناطیس است [۶۴]. (شکل ۳-۱۱). این ترکیب دارای اثر یان-تیلر استاتیک خیلی قوی است. با جانشانی در جایگاه یونهای لانتانوم توسط یونهای استرانسیوم، Mn^{4+} در ترکیب تزریق شده و فاز فرومغناطیس فلزی بوجود می آید که این حالت نظم اربیتال را از بین می برد.



شکل ۳-۱۱: طرح ساده ای از نظم اربیتالهای $3x^2-r^2$ و $3y^2-r^2$ در صفحه ab برای منگنایت $LaMnO_3$ [۶۴].

۳-۱-۵ نمودار فاز

رقابت میان برهم کنشهای مغناطیسی تبادل دوگانه، ابرتبادلی و اثر یان-تلر از پارامترهای موثر در ایجاد فازهای مختلف مغناطیسی و نظم های ایجاد شده در منگنیتها می باشد. در نمودار فازی منگنیتها می توان اطلاعات جامعی از گذارهای فازی این ماده بدست آورد. در شکل ۳-۱۲ می توان نمودار فازی $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ را مشاهده کرد.



شکل ۳-۱۲: نمودار فاز ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی منگنیت $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [۶۵].

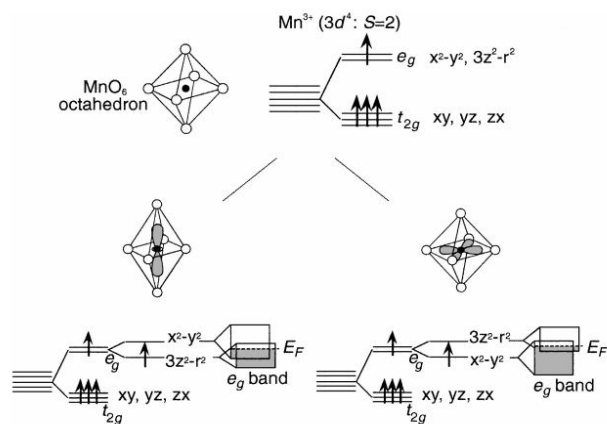
ساختاری: فازها عبارتند از: O'' ارتورومبیک چرخیده با اثر یان-تلر - O ارتوگونال - O'' نظم اربیتال ارتورومبیک R - رومبهدرال - T - تتراگونال - MC - مونوکلینیک - H - هگزاگونال . ساختار مغناطیسی و الکتریکی: PM (سبز) پارامغناطیس - SR برد کوتاه^۱ - پارامغناطیس-عایق PM/I ، پارامغناطیس - فلزی PM/M ، حالت اسپین کج شده - عایق CA/I ، فرومغناطیس - عایق FM/I ، فرو مغناطیس - فلزی FM/M ، پادفرومغناطیس - فلز AFM ، جدایی فاز PS

همانطوریکه در شکل ۳-۱۲ دیده می شود منگنیت $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ در بازه دمایی ۴۰۰-۰ کلوین و درصدهای مختلف آلایش استرانسیوم گذارهای فاز متنوعی دارد [۶۵]. این ترکیب به ازای مقدار $x=0/4$ دمای گذار کوری حدود ۳۸۰ کلوین دارد و زیر این دما، ماده فرومغناطیس است. این ویژگی

¹ Short Range Order

خاص باعث شده است که این ترکیب در کاربردهای دمای اتاق، خصوصاً خواص مغناطوگرمایی آنها مورد توجه باشند.

پروسکایت‌های لایه ای ویژگی‌های خاصی دارند. اولین بار منگنایت‌های با ساختار لایه ای سری رادلین-پوپر توسط رام^۱ ساخته شدند [۶۶]. ترکیب منگنایت لایه ای $La_{2-2x}S_{1+2x}Mn_2O_7$ برای اولین بار توسط موریتومو^۲ در سال ۱۹۹۶ ساخته شد [۶۷]. مطالعات اولیه روی این ترکیبات نشان داد که در این دسته از مواد با لایه ای شدن، ساختار بلوری تغییر و نتیجتاً یک ناهمسانگردی در ساختار سه بعدی بوجود می آید که در شکل ۳-۲ دیده می شود. به جهت این ناهمسانگردی، این ساختارها را ساختارهای شبه دو بعدی^۳ نیز می گویند. همانطوریکه قبلاً اشاره شد طول پیوند $Mn-O$ در منگنایتها می تواند نقش مهمی در ویژگیهای الکتریکی و مغناطیسی آنها بازی کند که این موضوع به نحوه ی همپوشانی اربیتال $3d$ و $2p$ ارتباط دارد.



شکل ۳-۱۳: ساختار الکترونی Mn^{3+} در هشت وجهی MnO_6 . پهنای باند الکترون e_g در منگنایت لایه ای دو حالت متفاوتی را نشان می دهد که بستگی به نحوه شکل گیری اربیتال x^2-y^2 یا $3z^2-r^2$ دارد [۶۸].

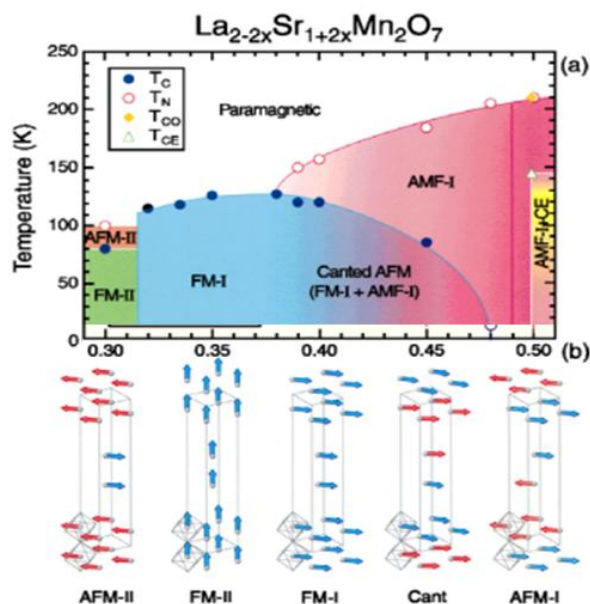
در منگنایت‌های لایه ای همانطوریکه در شکل ۳-۱۳ مشاهده می شود، میدان مولکولی موجود باعث ایجاد دو درجه آزادی برای الکترون هدایت e_g شده و اینکه کدام یک از این اربیتالها اشغال شود می تواند به شدت خواص آن ترکیب را عوض کند [۶۸].

¹ Ram

² Moritomo

³ Quasi Two Dimension (2D)

در مطالعه ی اولیه موریتومو دیده شد که ترکیب منگنایت دو لایه ای^۱ ($n=2$) و $x=0/4$ فاز فرومغناطیس با دمای کوری ۱۲۶ کلوین دارد. در این دما حالت فاز عایق گونه به فلزگونه تبدیل می شود. ساختار مغناطیسی $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ توسط گروههای مختلف گزارش شده است [۶۸-۷۳]. نمودار فاز مغناطیسی ترکیبات این خانواده از مواد رادلسن-پوپر در شکل ۳-۱۴ نشان داده شده است. در این شکل فازهای مغناطیسی متنوعی برای این ترکیبات وجود دارد که وجود آنها به درصد آلایش وابسته است. در $0/32 < x < 0/3$ در صفحه داخل لایه ها فاز فرومغناطیس وجود دارد ولی بین لایه ها آرایش اسپین پادفرومغناطیس شکل می گیرد. برای مقدار آلایش $x=0/36$ اسپین های موازی با محور c به سمت صفحه ab کج شده و فاز مغناطیسی ماده فرومغناطیس می باشد. در $x=0/36$ اثر CMR بیشترین مقدار را از خود نشان می دهد. همچنین در ترکیب $LaSr_2Mn_2O_7$ یعنی $x=0/50$ حالت نظم بار در زیر دمای خاصی که حدوداً ۲۲۰ کلوین می باشد به وجود می آید. فاز مغناطیسی این ترکیب پادفرومغناطیس از نوع A و CE می باشد که در دماهای مختلف وجود آنها و یا ترکیبی از آنها گزارش شده است [۷۴-۷۶].



شکل ۳-۱۴ : نمودار گذار فاز مغناطیسی نمونه منگنایت لایه ای $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ [۶۸].

^۱ Bi-Layer

۲-۳ بررسی ویژگیهای الکتریکی منگنایتها

یکی از موضوعات قابل توجه در مباحث منگنایتها، خواص الکتریکی آنها می باشد که همانطوریکه قبلاً اشاره شد، مدل تبادل دوگانه در بحث خواص ترابرد منگنایتها، علاوه بر توجیه حالت فرومغناطیس، سازوکار رسانش الکتریکی الکترونها را نیز در بر دارد. در این مدل حالت رسانش هنگامی است که اسپین یونها و اسپین الکترونها رسانشی همگی با هم موازی باشند. اگر چه این مدل راهنمای خوبی برای توجیه خواص ترابرد و مغناطیسی منگنایتها است، اما این مدل ارتعاشهای شبکه ای و برهم کنش الکترون- فونون را در بر ندارد. این برهم کنش ها نقش مهمی در ایجاد ویژگیهای منگنایتها دارند. همچنین این مدل نمی تواند نظم اربیتال را توجیه کند. چون در این مدل تبهگنی ترازهای یون منگنز در نظر گرفته نشده است. لذا مدلهای مختلفی برای توجیه رفتار عایقی، فلزی منگنایتها ارائه شده است که به آن اشاره می کنیم.

۳-۲-۱ مدل پلارونی^۱

در بلورها، الکترونها توسط گروهی از جایگاههای شبکه با بار مثبت گیر می افتند. در این وضعیت است که جایگاههای شبکه به سمت این الکترونها واپیچیده می شوند و در نتیجه انرژی الکترون- یون کاهش می یابد. در صورتی که الکترون در شبکه حرکت کند، واپیچش شبکه را با خود به همراه دارد که به این الکترون همراه با واپیچش شبکه پلارون گفته می شود. اگر محدوده حرکتی پلارون طوری باشد که از ثابت شبکه ماده بیشتر باشد، پلارون را پلارون بزرگ می گویند و اگر در یاخته واحد جایگزیده باشد، پلارون را پلارون کوچک می نامند. در مباحث مربوط به پلارون بزرگ، پلارون را به صورت الکترون نواری با جرم موثر بزرگ در نظر می گیرند. در صورتی که در پلارون کوچک نسبت زوج شدگی الکترون- فونون به پهنای باند الکترونی به اندازه کافی بزرگ است. در اغلب موارد به ویژه در حضور بی نظمی آستانه انرژی تشکیل پلارونهای کوچک برابر با انرژی تشکیل پلارون در دستگاه است. بنابراین اغلب پلارونها کوچک هستند. بنابراین پلارون کوچک یک شبه ذره است. یعنی الکترون

¹ Polaronic model

همراه با واپیچش شبکه. برای حرکت از یک جایگاه در شبکه به جایگاه دیگر پلارون باید بر سد انرژی به ارتفاع E_a غلبه کند، که این انرژی می تواند از انرژی گرمایی نیز تأمین شود. به همین دلیل است که در دماهای بالا پلارون ها با کسب انرژی می توانند تحرک بیشتری داشته باشند. در دماهای کم، زیر دمای $\Theta_D/2$ (دمای دمای دمای نمونه) پلارونها بر اساس ساز و کار تونل زنی و پرش با برد متغیر^۱ از جایگاهی به جایگاه دیگر جابجا می شوند. در این نوع پرش پلارونها می توانند به جایگاههای همسایه های اول یا دورتر نیز پرش کنند. اما در دماهای بالاتر از $\Theta_D/2$ پرش بر تونل زنی غلبه می کند. لذا احتمال پرش با آمار کلاسیکی می تواند توصیف شود، یعنی احتمال به صورت $P = \exp(-E_a/k_B T)$ می باشد.

۳-۲-۱-۱ مدل پرش پلارون کوچک

طبق نظر امین^۲ و هولشتاین^۳ رسانش الکتریکی در $T > \Theta_D/2$ توسط مدل پولارون کوچک (SPH^4) در دو حالت دررو و غیردررو توصیف می شود [۷۷]. در واقع در تقریب دررو، فرض می شود پولارونها احتمال زیادی برای جهش به مکان بعدی دارند و قبل از برگشت موج فونون، پولارونها به جلو و عقب می جهند. در حالیکه در تقریب بی دررو، انتظار می رود احتمال کمی برای جهش در هر دور تلاش داشته باشند. روابط ۳-۱ و ۴-۱ مربوط به این دو نوع مدل پولارونی می باشد [۷۷].

$$\rho = \rho_\alpha T \exp(E_a / K_B T) \quad (3-3) \text{ (بی دررو)}$$

$$\rho = \rho_\beta T^{3/2} \exp\left(\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (4-3) \text{ (دررو)}$$

که در روابط فوق، E_a انرژی فعال سازی، ρ_α ، ρ_β پارامترهایی هستند که با روابط زیر تعریف می

شوند:

$$\rho_\alpha = \frac{k_B \Omega}{x(1-x)e^2 a_p^2 v} \quad (5-3)$$

¹ Variable Range Hopping

² Emin

³ Holstein

⁴ Small Polaron Hopping

$$\rho_{\beta} = \frac{k_B \Omega}{x(1-x)e^2 a_p^2} \frac{h}{\pi J^2} \left(\frac{E_a k_B}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-3)$$

که در این روابط Ω ، h ، e ، k_B به ترتیب ثابت بولتزمن، بار الکترون، ثابت پلانک و حجم یاخته واحد هستند. همچنین x جزء محل اشغال، a_p فاصله پرش بین جایگاهها، ν فرکانس فونون اپتیکی و J پهنای باند پولارون می باشد.

برای تشخیص نوع پرش دررو و بی دررو می توان از شرط های هولشتاین استفاده کرد [78]. بر این اساس در صورتی که $J > \phi$ باشد ترابرد با سازوکار پولارون کوچک بی دررو توصیف می شود؛ و در حالتی که $J < \phi$ باشد ترابرد با سازوکار پولارون کوچک دررو توصیف می شود که مقدار J و ϕ از رابطه زیر تقریب زده می شوند [79].

$$\phi = \left(\frac{2k_B T E_a}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{h\nu}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7-3)$$

$$J \cong 0.67 h\nu_{ph} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (8-3)$$

البته شرط $J < E_a/3$ که شرط کمی برای تشکیل پولارون کوچک است نیز باید همراه با شرط های بالا ارضاء شود.

۳-۲-۲ مدل پرش با برد متغیر

در حالتی که الکترونها در وضعیت جایگزیده ی قوی هستند، ترابرد به دو صورت انجام می شود، یا الکترونها به اندازه انرژی فعال سازی انرژی کسب می کنند و به باند رسانش می روند و یا از طریق پرش می توانند حرکت کنند. در دماهای کم $T < \theta_D/2$ که فونونها نمی توانند بر انرژی فعال سازی غلبه کنند، ترابرد الکترونها وقتی انجام می شود که توابع موج جایگاههای جایگزیده ی آنها هم پوشانی کنند. در واقع بر اساس سازوکار تونل زنی کوانتومی احتمال غیر صفری برای پرش الکترون جایگزیده به جایگاه جایگزیده ی همسایه وجود دارد.

بر اساس نظریه ی مات^۱ مدل پرش با برد متغیر با معادله زیر توصیف می شود [۸۰].

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{p}} \quad (۹-۳)$$

که در این رابطه ρ_0 مقدار مقاومت باقیمانده و $p=1/d$ است که برای دستگاههای سه بعدی $d=۳$ ، برای دستگاههای دو بعدی $d=۲$ و برای دستگاههای با تراورد یک بعدی $d=۱$ است. در رابطه ۹-۳ مقدار T_0 از رابطه ی ۳-۱۰ به دست می آید.

$$K_B T_0 = \frac{24}{\pi N(E_F) \xi^3} \quad (۱۰-۳)$$

که در این رابطه $N(E_F)$ چگالی حالتها نزدیک سطح فرمی و ξ طول جایگزیدگی می باشد.

۳-۲-۳ تراورد الکتریکی در ناحیه فرومغناطیس

در منگنایتها رفتارهای مایع فرمی لاندائو^۲ و غیر فرمی دیده می شود. مدل مایع غیر فرمی مدلی است که در سال ۱۹۹۱ توسط سیمن^۳ و همکارانش برای توصیف نتایج تجربی اندازه گیری پذیرفتاری مغناطیسی، ظرفیت گرمایی و مقاومت الکتریکی دستگاه $Y_{I-X}U_XPd_3$ که با مدل فرمی مغایرت داشت، ارائه شد [۸۱]. مدل مایع غیر فرمی شامل برهم کنش های الکترون- الکترون با همبستگی بسیار قوی می باشد که در دماهای پایین با مدل مایع فرمی سازگاری ندارد. با توجه به گستردگی و پیچیدگی این دستگاهها، روابط گوناگونی برای پذیرفتاری مغناطیسی، ظرفیت گرمایی و مقاومت الکتریکی مدل سازی شده است. با این حال مقاومت الکتریکی در این دستگاهها رفتار نمایی مشابهی دارند که با رابطه ی زیر مشخص می شوند.

$$\rho = \rho_0 + BT^n \quad n < ۲ \quad (۱۱-۳)$$

^۱ Mott

^۲ Landau

^۳ Seaman

در هر دستگاه بر اساس برهم کنش هایی که بین حاملهای بار وجود دارد ساز و کار رسانشی متفاوت است. بانرجی^۱ معادله ۳-۱۲ را برای توصیف ترابرد الکتریکی در این ناحیه پیشنهاد کرد [۸۲].

$$\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2 \quad (12-3)$$

که در آن ρ_0 پراکندگی ناشی از ناخالصی ها، مرزخانه ها و پراکندگی از دیواره های حوزه های مغناطیسی را در بر دارد. ρ_2 معیاری از شدت برهم کنش است. این رفتار متناسب با رفتار مایع فرمی است. با کاهش دما و با صرف نظر از پراکندگی فونونها، جمله ρ_0 غالب است. ρ_2 عموماً در همه ی نمونه ها به جزء ترکیبات قلیایی خاکی وجود دارد. این رابطه در بازه ی دمایی کمتر از 100 K سازگار است.

اشنایدر^۲ برای توصیف ترابرد الکترونی منگنایتها در بازه دمایی بیشتر، تا دماهای بالاتر نزدیک دمای کوری به رابطه ۳-۱۲ یک جمله اضافه کرد و رابطه جدیدی به شکل زیر پیشنهاد داد [۸۳].

$$\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4/5} T^{4/5} \quad (13-3)$$

جمله سوم مربوط به پراکندگی الکترون- مگنون^۳ است. لازم به ذکر است که $\rho_{4/5}$ با افزایش مغناطیسی کاهش می یابد. این رابطه نیز از مدل مایع فرمی تبعیت می کند.

پای^۴ رسانش الکتریکی دمای پایین را با معادله زیر توصیف کرد [۸۴].

$$\rho = \rho_0 + \rho_{2/5} T^{2/5} \quad (14-3)$$

جمله دوم در این معادله ناشی از پراکندگی الکترون- مگنون منفرد در فاز فرو مغناطیس می باشد. این رابطه از مدل مایع غیر فرمی تبعیت می کند.

¹ Banerjee

² Snyder

³ Magnon

⁴ pi

۳-۳ نانومگنا یتها

مباحث مربوط به نانوذرات مغناطیسی یکی از جالب ترین موضوعات دهه های اخیر به شمار می رود. هر کدام از مواد مغناطیسی با رفتار فرو مغناطیس، فری مغناطیس، پادفرومغناطیس و ویژگیهای مخصوص به خود دارند. از جمله مواردی که پژوهشگران این حوزه با آن درگیر هستند می توان به سیالهای مغناطیسی، کاتالیستها، زیست فناوری و بیوداروها، تصویربرداری تشدید مغناطیسی و ذخیره اطلاعات و آلودگی محیط زیست اشاره کرد. لذا تلاشهای زیادی در جهت ساخت نانوذرات با روشهای متداول و ابداعی و همچنین فهم پدیده ها و رفتارها توسط مدل‌های نظری و ابزار دقیق در مباحث نانو مواد مغناطیسی دیده می شود. تاکنون ذرات مغناطیسی تا حدود ۱۰-۲۰ نانومتر ساخته شده اند. محدودیت اندازه معمولاً برای اینگونه ذرات در همین حدود می باشد. کاهش اندازه این ویژگی را به ماده می دهد که هر ذره می تواند به صورت مستقل شبیه یک حوزه مغناطیسی عمل کند. یعنی در دمای خاصی که به آن دمای بلوکه شدن^۱ (T_B) می گویند ماده از خود رفتار ابرپارامغناطیس نشان دهد. با داشتن این ویژگی، ذرات ممان مغناطیسی بزرگی کسب کرده و همانند یک اتم پارامغناطیس بزرگ عمل می کنند یعنی نسبت به میدان پاسخ سریع می دهند و همچنین میدان وادارندگی^۲ و مغناطش باقیمانده^۳ آنها ناچیز می شود. این ویژگی خاص می تواند کاربردهای بسیار زیادی در زیست پزشکی داشته باشد. چرا که خطرات آگلومره^۴ شدن ذرات (بهم چسبیدن ذرات) با این ویژگی ها تقریباً صفر خواهد شد.

پژوهشگران این حوزه در تکاپوی حل مسائلی چون آگلومره شدن ذرات، رفع مشکل اکسیداسیون سریع نانوذرات و واکنش پذیری سریع آنها در مقابل هوا می باشند. چرا که مسایلی از این دست آثار ناخواسته ای چون کاهش مغناطش و ناپایداری های مغناطیسی به همراه خواهد داشت. بنابراین

¹ Blocking Temperature

² Coersive Field

³ Remanent Magnetization

⁴ Agglomerate

داشتن فهم دقیقی از مبانی نانوذرات مغناطیسی و تفسیر علمی نتایج کسب شده از تحقیقات می تواند به پیشرفت این حوزه کمک شایانی کند [۳۵-۸۵ و ۸۶].

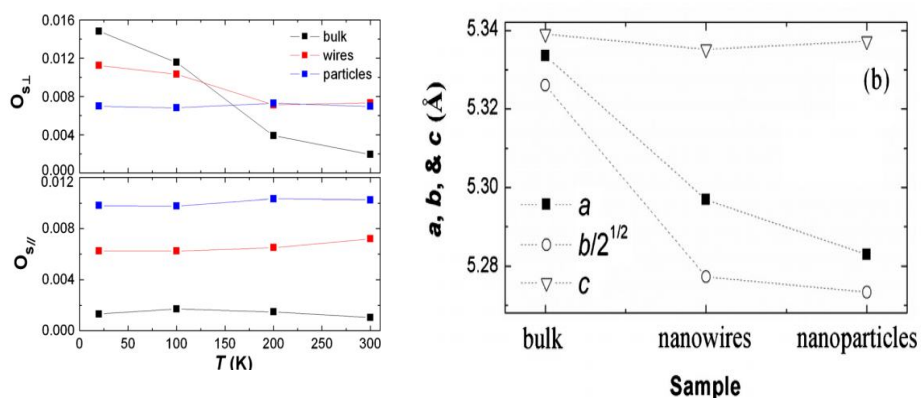
مگناپیتها را می توان به صورت نانوذرات، نانوسیم، نانولوله و یا لایه ی نازک تهیه کرد. در مگناپیتهای با ساختار نانو معمولاً تغییرات زیادی در ویژگیهای فیزیکی آنها ایجاد می شود. به صورت کلی دو اثر مهم در نانوذرات مغناطیسی نقش غالب دارند. اثر اندازه محدود^۱ و اثرات سطحی^۲. این دو اثر باعث می شود که پدیده هایی چون ابرپارامغناطیس ظاهر شده و همچنین نسبت تعداد اتمها و اسپینهای سطحی بیشتر شود. به عنوان مثال در نانو ذرات مغناطیسی کبالت با ابعاد تقریبی ۱/۶ نانومتر حدود ۶۰ درصد اسپینها، سطحی می باشند [۳۰]. لذا بهم ریختن نظم و تقارن در ماده ی مغناطیسی منجر به پدیده های جدیدی خواهد شد که می توان به تغییرات در ثابتهای شبکه ی بلوری در ماده و افزایش فشار وارد بر ذره ناشی از تنشهای سطحی، تغییر در خواص الکتریکی و مغناطیسی اشاره کرد. در ادامه اثرات کاهش اندازه ی ذرات را در مگناپیتها بررسی می کنیم.

۳-۳-۱- تغییر ساختاری

ساختار نانومگناپیتها عموماً نسبت به حالت کپه ای آنها دچار تغییرات می شود. این تغییرات به دلیل فشار سطحی ایجاد شده در نانو ذرات می باشد. در این وضعیت ثابتهای شبکه در نانوساختارهای مگناپیتها تغییر کرده و تنشهای داخلی در ساختار مواد را ایجاد می کند. در نانوذرات و نانوسیمهای $Ca_{0.82}La_{0.18}MnO_3$ ، همانطوریکه در شکل ۳-۱۵ دیده می شود با کاهش اندازه ی ذرات ثابتهای شبکه کاهش یافته و تنشهای داخلی در ساختار ارتورومبیک ماده به وجود آمده است [۳۰]. این موضوع در بیشتر مگناپیتها مشاهده می شود.

¹ Finit Size

² Surface Effects



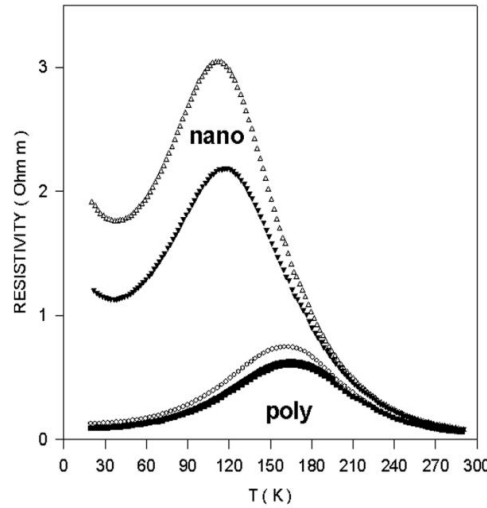
شکل ۳-۱۵: تغییر ثابت شبکه (سمت راست شکل) و ایجاد تنش های عمودی و موازی در منگنایت

در حالت های نانو ذرات، نانو سیم و حالت کپه ای [۳۰].

در برخی از منگنایتها نیز کاهش اندازه منجر به تغییر فاز ماده می شود. به عنوان مثال در نانوذرات منگنایت $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ماده از ساختار چارگوش با گروه فضایی $pbnm$ به مونوکلینیک با گروه فضایی $p21/m$ تغییر فاز داده است [۴۶].

۳-۲- تغییر ویژگیهای مغناطیسی و الکتریکی

تغییر ویژگیهای مغناطیسی و الکتریکی نانومنگنایتها به طبیعت ذاتی آنها بستگی دارد. برای منگنایت های فرومغناطیس با کاهش اندازه ذرات مقاومت ویژه و مغناطومقاومت افزایش می یابد و همچنین دمای گذار عایق-فلز در این ترکیبات به سمت دماهای پایین منتقل می شود. در شکل ۳-۱۶ برای ترکیب دوگانه ی منگنایت $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3/La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ در حالت بس بلوری و نانو، این رفتار دیده می شود [۸۷].

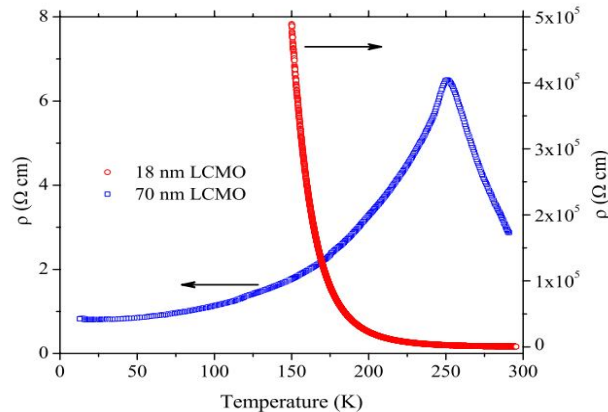


شکل ۳-۱۶: مقاومت الکتریکی بر حسب دما برای ترکیب منگنیت دو تایی $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3/La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ در ابعاد نانو و بس بلوری [۸۷].

همچنین در موارد دمای گذار عایق - فلز در اثر کاهش اندازه ذرات حذف می شود. شکل

۳-۱۷ مقایسه رفتار مقاومت ویژه ی منگنیت $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ با ابعاد ذرات ۱۸ و ۷۰ نانومتر را

نشان می دهد [۸۸].



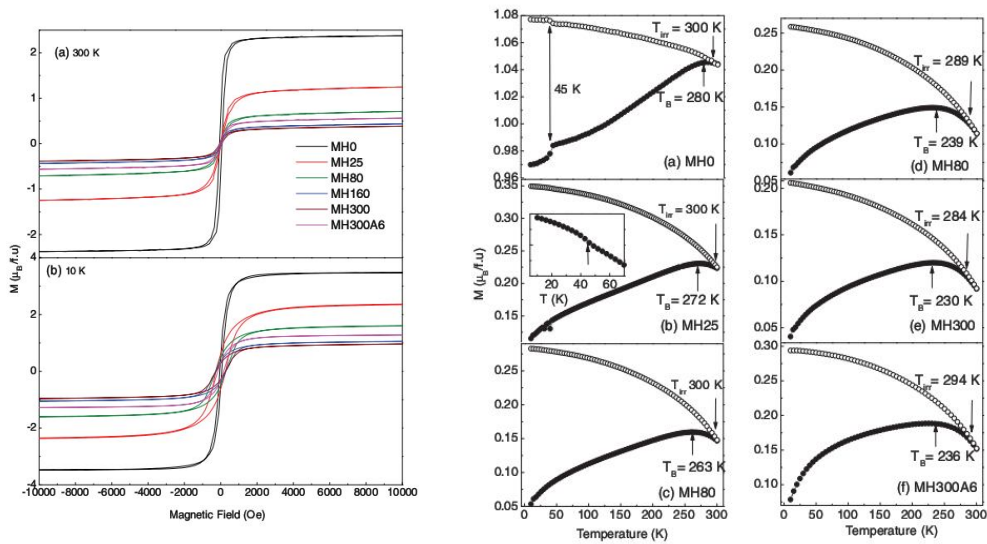
شکل ۳-۱۷: مقایسه رفتار مقاومت ویژه منگنیت $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ با ابعاد دانه ۱۸ و ۷۰ نانومتر [۸۸].

مشاهده می شود که با کاهش اندازه ی ذرات، دمای کوری نمونه های نانو به سمت دماهای پایین

جابجا شده و مقدار مغناطش و مغناطش اشباع کاهش می یابد. به عنوان نمونه در شکل ۳-۱۸ این

موارد برای نمونه های نانومنگنیت $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ ساخته شده به روش آسیاب مکانیکی مشاهده

می شود [۸۹].



شکل ۳-۱۸: مقایسه مغناطش بر حسب دما (سمت راست) و مغناطش بر حسب میدان (سمت چپ) مربوط به منگنایت

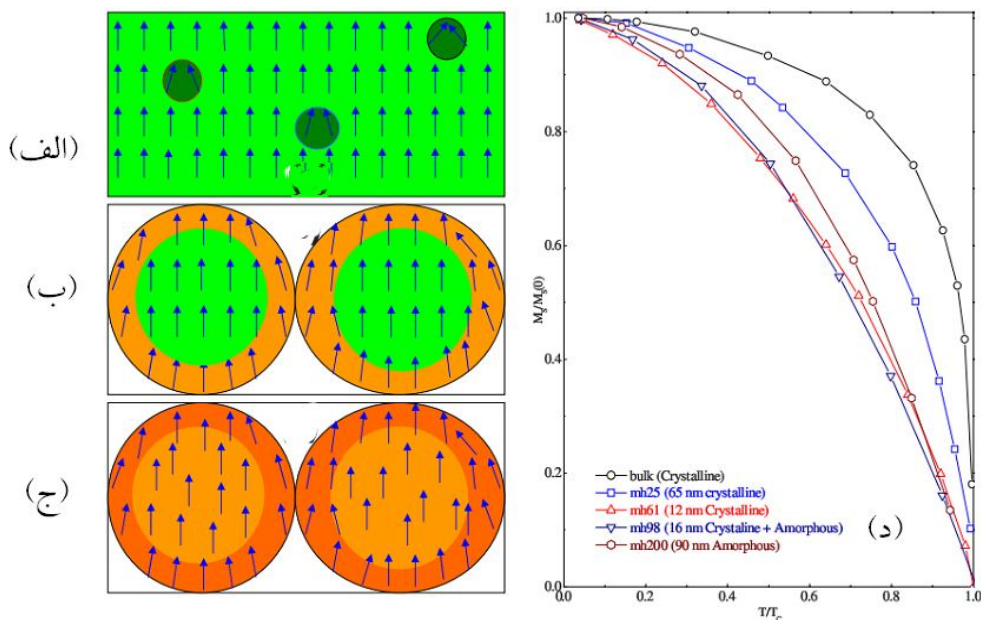
$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ با اندازه های متفاوت [۸۹].

$MH300$, (300nm), $MH160$, (160nm), $MH80$, (80nm), $MH25$, (25nm), $MH0$, (0nm)

همچنین در نانومگنایت‌های فرومغناطیس، نظم بلند برد^۱ در نمونه‌ها دچار نقص شده و با کاهش اندازه ی ذرات معمولاً نظم کوتاه برد^۲ در این نمونه‌ها شکل می‌گیرد. لذا در شکل نمودارهای مغناطش بر حسب دما در این نمونه‌ها نسبت به حالت کپه ای تغییراتی ایجاد می‌شود. در شکل ۳-۱۹ مشاهده می‌شود که در نمونه‌های منگنایت $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ با ابعاد میکرون، نظم بلند برد وجود دارد و گذار مغناطیسی بصورت تیز می‌باشد. اما با کاهش اندازه دانه‌ها و از بین رفتن نظم بلند برد و تشکیل نظم کوتاه برد، شکل نمودار مغناطش بر حسب دما از حالت تیز خارج شده است.

¹ Long Range Ordering

² Short Range Orderind

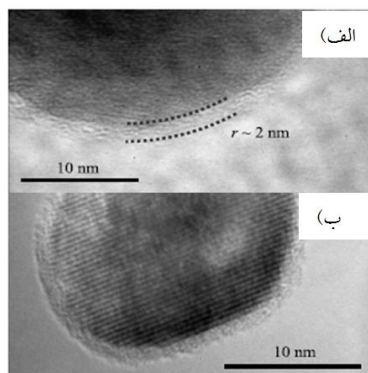


شکل ۳-۱۹: نمایی شماتیک از نظم در حالت کپه ای و نظم ایجاد شده در نانو ذرات (الف) حالت فرومغناطیس بلند برد وجود دارد. دایره های خاکستری رنگ داخل شکل حضور خوشه های مغناطیسی کوتاه برد در زمینه فرومغناطیس ماده را نشان می دهد. (ب) اسپین مغز ذرات در جهت نمونه های کپه ای بوده و روی پوسته این ذرات اسپین ها در حالتی بی نظم شکل می گیرند. (ج) نانوذراتی که با کاهش اندازه آنها حالت بی شکل به خود گرفته، مغزه آنها با همان اسپین بالا باقی مانده ولی نظم آنها کمتر شده و نظم مغناطیسی خاصی در پوسته دیده نمی شود. (د) نمودار $M_S(T)/M_S(0)$ بر حسب T/T_C برای نمونه ها که نشان دهنده کاهش نظم بلند برد فرومغناطیسی در نمونه ها است [۹۰].

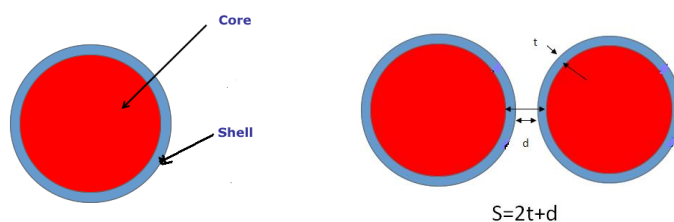
برای توجیه پدیده های اشاره شده در نانومگناپتهای فرومغناطیس می توان از مدل مغزه-پوسته کمک گرفت. تصاویر $HRTEM^1$ گرفته شده (شکل ۳-۲۰) از نانوذرات منگنایتها نشان می دهد که با کاهش اندازه ذرات یک لایه سطحی روی آنها بوجود می آید که ضخامت آن به اندازه دانه بستگی دارد [۴۲]. قسمت داخلی مغزه خصوصیات شبیه نمونه حجمی را دارد در حالی که لایه ی خارجی پوسته (به ضخامت t) که شامل نقایص بلوری، کمبود اکسیژن است منجر به لایه ی مرده می شود. اگر فاصله ی بین دو ذره را d و ضخامت هر ذره را t بگیریم $s=2t+d$ را خواهیم داشت که s فاصله بین

¹ High Resolution Tunneling Electron Microscopic

نواحی فعال مغناطیسی است. اگر ابعاد ذرات از ۱۰۰ نانومتر بزرگتر شود d تقریباً ۱-۲ nm و t تقریباً صفر است و برای ابعاد حدود ۵۰ نانومتر مقدار ضخامت پوسته در حدود ۲ نانومتر است [۴۲].



شکل ۳-۲۰ تصویر نشان دهنده لایه ی مرده از نانومگنایت الف) $LCMO$ (ب) $LSMO$ [۴۲].



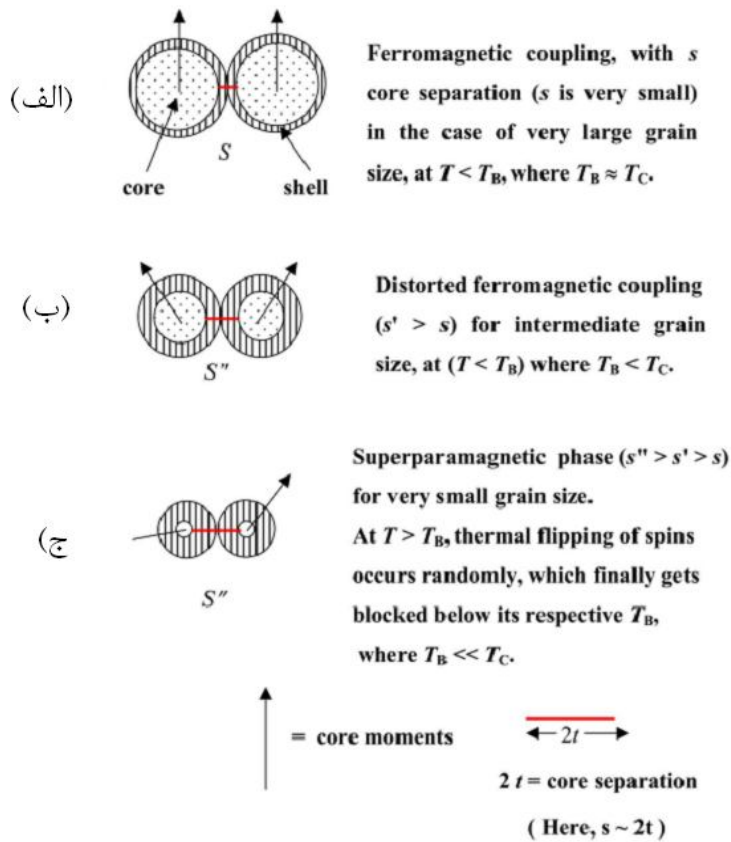
شکل ۳-۲۱ نمایی از ساختار مغزه-پوسته و معرفی پارمترهای بین دانه ها.

هرچه اندازه ی دانه ها کمتر شود s زیاد می شود تا حدی که $s \approx 2t$ می شود. در نانومگنایت‌های فرو مغناطیس لایه مرده دارای مغناطش صفر می باشد. لذا با کاهش اندازه دانه و افزایش ضخامت پوسته کاهش مغناطش در نمونه ها دیده می شود. برای توجیه پدیده های مشاهده شده از نانوذرات باید رقابت بین انرژیهای گرمایی، ناهمسانگردی و تبدالی را مد نظر قرار دهیم که انرژی ناهمسانگردی به مقدار انرژی اطلاق می شود که لازم است تا چرخش ممان مغناطیسی در ماده را بوجود آورد. چرا که مغناطش مواد در راستای محور آسان می باشد. انرژی گرمایی که از دمای محیط کسب می شود و انرژی تبدالی که از برهم کنش های بین ذرات نتیجه می شود که در بخش های قبل به آن اشاره شد. همچنین کاهش ابعاد ذرات منجر به افزایش t و s خواهد شد و با یادآوری این نکته که برهمکنش تبدالی دوگانه در ذرات، در واقع از همپوشانی توابع موج آنها بوجود می آید که در این گونه موارد کاهش انرژی تبدالی مغناطیسی بین ذرات را انتظار خواهیم داشت. همچنین با ذکر این موضوع که

دمای گذار در واقع شاهدهی بر تشکیل نظم در آن دما است، کاهش ابعاد ذرات باعث این می شود که گشتاورهای مغناطیسی ذرات در ایجاد نظم بهم کمک نکنند و این اتفاق در دماهای پایین تری رخ دهد. نتایج تجربی اشاره شده در ابتدای این بخش در مورد نانومگناپتیه‌های اشاره شده تأییدی بر این موضوع می باشد.

باتوجه به شکل ۳-۲۲ می توان دید که در دمای پایین تر از T_C ، هر ذره گشتاور مغناطیسی خودش را دارد که وابسته به اندازه آن می باشد. برای ذرات با ابعاد بزرگتر، انرژی تبدلی و ناهمسانگردی بزرگ است. بنابراین در این حالت نظم وجود دارد. اما در جایی که دیگر انرژی گرمایی بر این دو انرژی غالب نیست یک نظم خاصی (فرومغناطیس) که نتیجه ی قفل شدن گشتاورهای مغزه است اتفاق می افتد که در این حالت $T_B \approx T_C$ است. برای اندازه ی ذرات کوچکتر، انرژی تبدلی و ناهمسانگردی کوچکترند و انرژی گرمایی غالب است. لذا حتی زیر دمای T_C هنوز چرخش گشتاور مغناطیسی ذرات باقی می ماند. در $T < T_B$ گشتاورهای مغزه در جهت محور آسان خود قفل می شوند و $T_B \ll T_C$ می شود (شکل ۳-۲۲ حالت ج).

حالت (ب) یک حالت میانی است. لذا برای همه نمونه ها سه حالت وجود دارد، فرومغناطیس، فرومغناطیس بی نظم و رژیم ابرپارامغناطیس. در ناحیه ی دمای پایین که با یک حالت قفل شده ای از گشتاورهای مغزه روبرو هستیم تونل زنی اسپینی صورت می گیرد و ناحیه ی فلزی بوجود می آید. هرچه اندازه ذرات کم شود دمای قفل شدگی کمتر می شود و دمای گذار عایق-فلز نیز کمتر می شود [۹۱].



شکل ۳-۲۲: نمایی از رابطه کاهش اندازه ذرات و اثر مغزه-پوسته [۷۹].

همچنین در مورد دمای قفل شدگی باید اشاره شود که این دما به ویژگیهای ذاتی نانوذرات مانند حجم و انرژی ناهمسانگردی آنها و همچنین به عوامل خارجی مانند فرکانس و میدان اندازه گیری بستگی دارد. برای نانوذرات غیر برهم کنشی، دمای قفل شدگی و حجم ذرات با رابطه زیر به هم مربوط می شوند [۹۱].

$$T_B \approx \frac{KV}{25k_B} \quad (۱۵-۳)$$

در مورد جابجایی دمای گذار عایق-فلز در نانومگناپیتها می توان گفت که در دمای بالا چرخش گشتاورهای مغناطیسی ذرات وجود دارد و در این حالت شرط تونل زنی وابسته به اسپین قطبیده برقرار نمی شود، لذا رفتار عایق گونه در ناحیه ی فرومغناطیسی را شاهد هستیم. اما به محض اینکه دما تا جای معینی که به ابعاد ذرات بستگی دارد کاهش یابد دیگر افت وخیز چرخش گشتاور

مغناطیسی ذرات وجود ندارد و یک حالت قفل شده ای از اسپین ها بوجود می آید که در این زمان تونل زنی رخ می دهد.

افزایش مقاومت نمونه ها ی با ابعاد نانو نیز نتیجه ای از آثار سطحی ایجاد شده در بین ذرات می باشد. معمولاً در لایه ی مرده پیوندهای بین اتمها شکسته شده و شبکه های $Mn-O-Mn$ که وظیفه ی ترابرد الکتریکی در منگنایتها را به عهده دارند به هم می ریزد و به این ترتیب سازوکار DE ضعیف شده و مقاومت نمونه ها افزایش می یابد. همچنین کاهش اندازه دانه ها منجر به افزایش نسبت سطح به حجم شده و در نتیجه تعداد مرزدانه ها نسبت به حالت کپه ای افزایش می یابد. لذا علاوه بر ترابرد ذاتی که در داخل ذرات طبق مدل DE توصیف می شود، ترابرد الکترونها از مرزدانه ها و غلبه ی آنها از سدهای انرژی بین دانه ها نیز نقش پیدا می کنند. مدل نیمه کلاسیکی برای تأثیر مرزدانه ها و نقش آنها توسط ریس^۱ و همکارانش ارائه شده است. در این مدل هدایت الکتریکی لایه های نازک و حتی نانوسیم ها می تواند با معادله زیر توصیف شود [۹۲].

$$\sigma = \frac{ne^2 l_{\infty}}{mv_F} \times [F(l_{\infty}, D, T)] \quad (۱۶-۳)$$

قسمت اول معادله همان معادله درود^۲ می باشد که در آن n چگالی الکترونی، e بار الکترون، m جرم الکترون، v_F سرعت الکترون و D اندازه دانه ها می باشند. l_{∞} در معادله (۱۶-۳) مسافت پویش آزاد میانگین^۳ در داخل ذرات است که توصیف کننده ی برخوردهای الکترونها می باشد. T احتمال عبور الکترون از داخل یک مرزدانه ی منفرد است.

قسمت دوم این معادله (داخل براکت) یعنی $F(l_{\infty}, D, T)$ توصیف کننده اثر مرزدانه ها روی هدایت الکتریکی می باشد، که به صورت $F(l_{\infty}, D, T) = F(l_{\infty}/D, T)$ باز نویسی شده است که l_{∞}/D معادل تعداد مرز دانه ها بر پویش آزاد میانگین است. محاسبات منطبق بر نتایج تجربی نشان می دهد که می توان $F(l_{\infty}/D, T) \approx T^{l_{\infty}/D}$ تقریب زد. طبق مدل ریس هر کدام از مرز دانه ها به عنوان یک سد

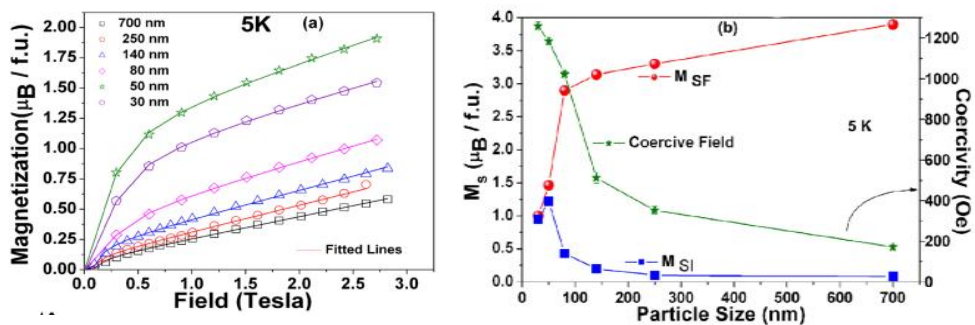
¹ Reiss

² Drude

³ Mean Free Path

انرژی عمل می کند. در این حالت هر چه تعداد مرز دانه ها افزایش یابد، هدایت الکتریکی نمونه ها کاهش می یابد. ¹ زو¹ و همکارانش از این مدل جهت بررسی ویژگیهای ترابرد الکترونی و مغناطومقاومت ترکیب بس بلور و نانوسیم های CrO_2 استفاده کرده اند و نشان داده اند که با کاهش اندازه ی دانه ها در ترکیب پراکندگی داخل دانه ها نیز افزایش یافته است. آنها با جدا کردن سهم مرز دانه ها در مقاومت نمونه برآوردی از اثر مرزدانه ها را بدست آورده اند [۹۳].

اثر کاهش اندازه ی ذرات روی ویژگیهای مغناطیسی و الکتریکی در نانوذرات پادفرومغناطیس با نانوذرات فرومغناطیس متفاوت می باشد. در منگنیتهای پادفرومغناطیس که اثر نظم بار وجود دارد، نظم بار به صورت جزئی یا کلی از بین می رود و فاز فرومغناطیس در ترکیب به وجود می آید. این تغییرات همراه با افزایش مقدار مغناطش در نمونه ها می باشد [۳۹،۴۱،۴۴،۴۶]. در شکل ۳-۲۳ منگنیت با نظم بار $Nd_{0.8}Na_{0.2}MnO_3$ و با اندازه ذرات مختلف پدیده های اشاره شده دیده می شود [۹۴]. اگر چه توضیح دقیقی برای این تغییرات وجود ندارد ولی مدل مغزه-پوسته می تواند توضیح مفیدی برای این پدیده ها ارائه دهد.



شکل ۳-۲۳: مغناطش بر حسب میدان (سمت چپ) و مغناطش اشباع و میدان وادارندگی بر حسب اندازه ذرات (سمت راست) [۹۴].

در این مدل فرض می شود که نانوذرات از یک هسته پادفرومغناطیس و یک پوسته فرومغناطیس تشکیل شده اند. به علت وجود اسپینهای خنثی نشده در دو زیر شبکه ی پادفرومغناطیس در سطح ذرات، ممان مغناطیسی موثری در سطح آنها بوجود می آید. با کاهش اندازه ذرات، ضخامت لایه

¹ Zou

سطحی افزایش و ممان مغناطیسی نیز افزایش می یابد. معمولاً در یک شعاع بحرانی حالت نظم بار از بین می رود. البته پارامترهایی چون آثار سطحی، ناهمگنی های شیمیایی و تنشهای داخلی نیز می تواند این تغییر فاز را به وجود آورد [۳۷،۴۱]. همچنین بهبود اثر مغناطوگرمایی نیز در نانوذرات منگنایتهای با فاز پادفرومغناطیس گزارش شده است [۹۵،۲۹]. علاوه بر این پدیده های دیگری شبیه حالت های ابرپارامغناطیس و رفتار شیشه اسپینی^۱ و ابر شیشه اسپینی^۲، پدیده ی بایاس تبدلی^۳ در نانوذرات منگنایتهای گزارش شده است که در ادامه به برخی از آنها پرداخته شده است [۹۹-۹۶].

۳-۳-۳ بررسی فاز های مغناطیسی در نانومگنایتهای

همانطوریکه در بخش قبل اشاره شد، با کاهش اندازه ذرات رفتارهای مغناطیسی متفاوتی برای نانوذرات مواد فرومغناطیس و نانوذرات مواد پادفرومغناطیس و نانوذرات ترکیبی با ساختار مغزه/پوسته که در آنها پوسته و مغزه دارای دو خاصیت مغناطیسی متفاوت هستند، دیده می شود. در این بین نیز رفتارهای خاصی در اثر کاهش اندازه ذرات مثل ابرپارامغناطیس و رفتار شیشه اسپینی و ابر شیشه اسپینی، پدیده ی بایاس تبدلی در منگنایتهای مشاهده می شود [۵۱-۵۰].

رفتار اسپین شیشه ای به رفتاری گفته می شود که در آن اسپینها در حالتی کاتوره ای به همراه برهم کنش های تبدلی مثبت و منفی بین آنها در یک دمای خاص T_g به حالتی شبه پایدار گذار می کنند که در آن نظم بلند برد وجود ندارد. برای ایجاد این رفتار در سیستم های مغناطیسی، کاتوره ای بودن و ناکامی مهم ترین شرایط لازم می باشند. کاتوره ای بودن می تواند از ساختار مغناطیسی بی نظم یا آرایش مغناطیسی بی نظم در یک ساختار منظم ناشی شود. ریشه ی ناکامی نیز می تواند از وجود حالت های کوانتومی فراوان برای حالت زمینه باشد. وضعیت به این صورت است که در دماهای بالا سهم انرژی گرمایی غالب است. بنابراین اسپینها به صورت مستقل از هم بوده و افت و خیز

¹ Spin Glass

² Super Spin Glass

³ Bias Exchange Effect

می کنند. با کاهش دما این افت و خیز کم شده و برهم کنش بین اسپینهای همسایه شروع می شود که این همبستگی منجر به ایجاد واحدهای همبسته به صورت خوشه، قطره و یا حوزه می شود. در حالی که بین این سیستم های مغناطیسی ایجاد شده برهم کنش تبادلی مثبت و یا منفی به وجود می آید با کاهش دما در یک حالت کاتوره ای خاصی قرار می گیرند و در دمای بالای دمای گذار $T_f > T_g$ ، در حالت های خاصی که شبه پایدار هستند گیر می افتند.

در بازه دمایی $T_g < T < T_f$ سیستم دارای واهلش آرامی است تا سیستم به حالت شیشه اسپینی برسد. این حالت دارای ماهیتی آشوبی است به این معنا که در دماهای پایین تر از دمای گذار با هر بار کاهش دما پیکربندی جدیدی ایجاد می شود. وجود این ماهیت ذاتی باعث می شود که بتوان این سیستم را با اندازه گیریهای خاصی مثل اثر حافظه ای¹ و اثر گذر زمان² تشخیص داد.

حالت اسپین شیشه ای در سیستمهای متشکل از نانوذرات مغناطیسی با چگالی بالا نیز مشاهده می شود. جهت گیری کاتوره ای در مکان نانوذرات و جهت ناهمسانگردی و وجود برهمکنش های دوقطبی-دوقطبی نیز می تواند این حالتها را به وجود آورد.

رفتار ابرپارامغناطیس: با کاهش اندازه ی ذرات ویژگیهای مغناطیسی هم متأثر می شود. انرژی گرمایی و انرژی تبادلی و انرژی ناهمسانگردی هر کدام در بازه ی دمایی خاصی که به شرایط ذاتی ماده ی مغناطیسی بستگی دارد، غالب می شوند که در بخش قبلی به آن اشاره کردیم. همانطوریکه اشاره شد در دمای قفل شدگی انرژی گرمایی و انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی نانو ذرات با هم برابر می شوند و دستگاه در دماهای بالاتر از این دما در حالت ابرپارامغناطیس خواهد بود. در حالت ابرپارامغناطیس اندازه یک ذره حاوی اتمهای مغناطیسی به اندازه کافی کوچک بوده و در این وضعیت نانوذرات تک حوزه مغناطیسی در حالت ابر پارامغناطیس قرار می گیرند. در این حالت برای نانو ذرات مغناطیسی انرژی ناهمسانگردی مقدار $E_B = KV \sin^2 \theta$ است که K ثابت ناهمسانگردی، V حجم نانوذره و θ زاویه بین بردار مغناطش و میدان اعمالی با محور آسان ذره هستند. اندازه KV در واقع

¹ Memory Effect

² Aging Effect

مقدار انرژی سد پتانسیلی است که در غیاب میدان مغناطیسی خارجی دو حالت تعادل $\theta = \pi$ و $\theta = 0$ را از هم جدا می کند (شکل ۳-۲۴). این ذرات طبق قانون آرنیوس واهلش می کنند:

$$M(t) = M_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (۱۷-۳)$$

که M_0 مغناطش اولیه و τ زمان واهلش مغناطش در بین دو جهت آسان است. که این مقدار از رابطه نیل- براون^۱ قابل استخراج است.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (۱۸-۳)$$

که در این رابطه k_B ثابت بو لتزمن و τ_0 زمان آستانه واهلش مغناطش در بین دو جهت آسان است که مقدار آن $10^{-13} \text{ s} < \tau_0 < 10^{-9} \text{ s}$ به صورت نظری و تجربی برآورد شده است [۱۰۰]. هرچه ابعاد نانوذره کم شود مقدار این انرژی هم کوچک خواهد شد. این بدان معناست که به مقدار انرژی کمتری نیاز است تا ممان مغناطیسی از راستای آسان خود در ماده جابجا شود. اگر در این وضعیت انرژی گرمایی در حد انرژی ناهمسانگردی یا بیشتر از آن باشد، ممان مغناطیسی ماده به راحتی دچار چرخش خواهد شد. در یک مجموعه از نانوذرات، چنانچه ذرات از هم مجزا نباشند، می بایست اثرات مربوط به برهم کنش بین آنها را هم در توصیف رفتارهای مغناطیسی در نظر گرفت.

برهم کنش بین ذرات، به چند دسته تقسیم می شوند:

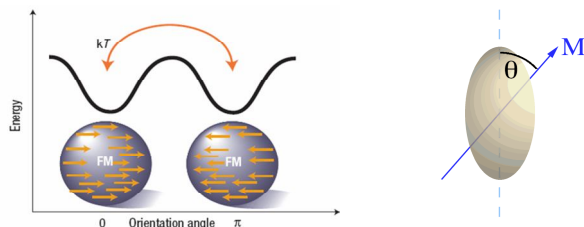
الف) برهم کنش های دو قطبی- دو قطبی که اغلب وجود دارد که البته مقدار آن به فاصله بین ذرات بستگی دارد.

ب) برهم کنش تبدالی، این برهم کنش زمانی مهم است که ذرات به هم چسبیده باشند.

ج) برهم کنش $RKKY$ ، این برهم کنش برای نانوذراتی وجود دارد که رفتار فلزی داشته و در یک زمینه ی فلزی نیز قرار داشته باشند که متناسب است با فاصله بین دو ذره به توان ۳-.

د) برهم کنش ابرتبدالی که هنگامی مهم است که زمینه عایق باشد [۵۱].

^۱ Neel-Brown



شکل ۳-۲۴: سمت راست: نمایش از محور گشتاور ذره مغناطیسی و راستای آسان. سمت چپ: مقدار انرژی لازم برای چرخاندن محور گشتاور مغناطیسی ذرات [۳۰].

با اندازه گیری پذیرفتاری متناوب در فرکانسهای مختلف و تطابق با نظریه های موجود می توان برهم کنشی یا غیر برهم کنشی بودن سیستمهای نانوذرات مغناطیسی را تشخیص داد. اگر تغییرات فرکانسی دمای بلوکه شدن با مدل نیل-برون مطابقت داشته باشد و اعداد به دست آمده برای انرژی فعال سازی و زمان واهلش مقادیر قابل قبولی باشند رفتار ابرپارامغناطیسی غیربرهم کنشی در ماده وجود دارد. در حالتی که برهمکنش دوقطبی-دوقطبی موجود در ماده خیلی قوی نباشد از مدل دیگری به نام وگل-فولچر^۱ می توان برای توصیف رفتار سیستمهای اسپین شیشه ای استفاده کرد. که با رابطه زیر بیان می شود [۱۰۱-۱۰۳].

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_B}{k_B T - T_0}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T - T_0}\right) \quad (19-3)$$

که f فرکانس اعمالی و $\tau = 1/f$ ، V حجم ذره و K ثابت ناهمسانگردی و T_0 دمای مشخصه ای است که قدرت برهم کنش را نشان می دهد. در استفاده از این دو مدل ابتدا پذیرفتاری مغناطیسی متناوب در فرکانسهای اعمالی متفاوت اندازه گیری می شود. سپس با برازش خطی منحنی های دو مدل در مقیاس لگاریتمی، می توان زمان واهلش و انرژی سد پتانسیل را حساب کرد. با داشتن انرژی سدپتانسیل و همچنین اندازه ی ذرات می توان ثابت ناهمسانگردی مغناطیسی موثر را نیز به دست آورد.

¹ Vogel-Fulcher Law

از دو پارامتر دیگر با توجه به جابجایی دماهای بلوکه شدن و یخ زدن با فرکانس برای تشخیص سیستمهای ابرپارامغناطیس و ابر شیشه ی اسپینی استفاده می شود. این پارامترها به صورت زیر تعریف می شوند [۱۰۳-۱۰۰].

$$C_1 = \frac{\Delta T_f}{T_f \Delta(\log_{10}^f)} \quad (۲۰-۳)$$

$$C_2 = \frac{T_f - T_0}{T_f} \quad (۲۱-۳)$$

رابطه ی اول مستقل از هر مدلی است و رابطه دوم به مدل وگل-فولچر وابسته است. در این روابط ΔT_f ، تغییرات دمای بلوکه شدن یا یخ زدن در بازه ی فرکانسی مورد اندازه گیری، $\Delta(\log_{10}^f)$ ، و T_f دمای میانگین بلوکه شدن یا یخ زدن در بازه فرکانسی مورد استفاده است. معمولاً در نانوذرات غیر برهم کنشی (ابرپارامغناطیس با برهمکنش ضعیف) $C_1 \sim 0.1$ ، $C_2 \sim 1$ و در سیستمهای برهم کنشی (ابر شیشه اسپینی) $C_2 \sim 0.01$ ، $C_1 \sim 0.001$ است که مقادیر این دو پارامتر با افزایش برهم کنش، کاهش می یابد.

مدل دیگری برای سیستمهای ابر شیشه اسپینی وجود دارد که در این مدل از تغییرات دمای یخ زدن با فرکانس استفاده می شود. این مدل به مدل بحرانی کند کردن آرام^۱ مشهور است. که با رابطه ی زیر بیان می شود.

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{T}{T_g} - 1 \right)^{-z\nu} \quad (۲۲-۳)$$

که در آن T_g دمای یخ زدگی، τ_0 زمان واهلش اتمی، ν نمای بحرانی برای طول همبستگی^۲ است. عبارت داخل پرانتز در معادله ۸-۱ را می توان به صورت $\xi \approx \left(\frac{T}{T_g} - 1 \right)^{-\nu}$ نیز نوشت که در این صورت $\tau \propto \xi^z$ است. z نمایی است که طول همبستگی و زمان واهلش بهم ربط می دهد [۱۰۴]. واگرایی طول همبستگی و یا معادل آن زمان واهلش در دمای گذار نشان دهنده گذار فاز واقعی ترمودینامیکی

¹ Critical slowing down model

² Correlation Length

در سیستمهای شیشه ابراسپینی است. مقادیر نوعی ZV و τ_0 در سیستمهای ابراسپین شیشه ای به ترتیب از مرتبه 10^{-13} - 10^{-9} ثانیه و ۸-۱۲ می باشد [۱۰۶-۱۰۲ و ۹۶].

فصل چهارم

روشهای ساخت و مشخصه یابی منگنایتها

۴-۱ روشهای ساخت

روشهای متعددی برای ساخت منگنایتها با ابعاد میکرومتری و نانومتری وجود دارد که با توجه به نوع ماده، اندازه و یکنواختی مورد نیاز ذرات در نمونه ها می توان از هر کدام از آنها استفاده کرد. به صورت کلی می توان گفت که از دو روش اصلی فیزیکی و شیمیایی می توان استفاده کرد:

با دو رویکرد ساخت از بالا به پایین^۱ و از پایین به بالا^۲ می توان مواد را ساخت که این کار در فاز بخار، مایع و جامد قابل انجام می باشد.

در فاز جامد می توان از روش واکنش حالت جامد^۳، آلیاژسازی مکانیکی^۴ که مرسوم ترین روشها در ساخت منگنایتها هستند، استفاده کرد. در روش حالت جامد، با یک عملیات حرارتی کنترل شده، مواد در فاز جامد با یکدیگر واکنش داده و تحت فرآیند نسبتاً طولانی فاز ماده ی مورد نظر تشکیل شده و ترکیب دلخواه ساخته می شود. آلیاژسازی مکانیکی به فرآیندی اطلاق می شود که در آن مواد درشت توسط فرآیند آسیاب کاری خرد و شکسته می شوند و ابعاد نانومتری از مواد به دست می آید.

روش سنتز از فاز مایع، شامل رشد نانوذرات در یک محیط مایع حاوی انواع واکنشگرها است. به طور کلی برای کنترل شکل نهایی ذرات، روش های سنتز از فاز مایع بهتر از روش های دیگر هستند. در روش های سنتز از فاز مایع، اندازه ی نهایی ذره را می توان یا با توقف فرآیند در هنگامی که اندازه مطلوب به دست آمد، یا با انتخاب مواد شیمیایی تشکیل دهنده ذرات پایدار و یا توقف رشد در یک اندازه خاص، کنترل نمود. روش های سنتز از فاز مایع شامل انواع متفاوتی است که بعضی از آنها عبارتند از: روشهای میکرو امولسیون^۵، مایسل معکوس^۶، هم رسوبی^۷، روش سل - ژل^۸.

¹ Up to Down

² Down to Up

³ Solid State Reaction

⁴ Mechanical Alloying

⁵ Microemulsion

⁶ Reverse Micelle

⁷ Co-Precipitation

⁸ Sol-Gel

در ادامه به جهت اهمیت روش سل-ژل و استفاده از این روش در ساخت نمونه های مگناپیت در این رساله به توضیح بیشتر آن می پردازیم.

۴-۱-۱ روش سل-ژل

بنا به تعریف، واژه ی سل-ژل از دو جزء تشکیل شده که در آن "سل" به تعلیق^۱ یا پخش^۲ ذرات گسسته ی جامد در مایع، و "ژل" به یک جامد کلویید^۳ یا پلیمری شامل هر دو مولفه ی جامد یا مایع مایع گفته می شود. روش سل-ژل بر این اساس استوار است که ابتدا یک عامل کمپلکس دهنده با تشکیل پیوندهای هیدروکربنی ضعیف با کاتیونها، یک کمپلکس تشکیل می دهد. سپس، یک عامل الکترولیتی (عامل پلیمر ساز) با قطبی کردن سرهای انتهایی کمپلکس ها، آنها را به هم متصل می کند، به نحوی که خوشه های کلوییدی رشد می کنند. این خوشه های کلوییدی به کاتیونها کمک می کند تا بدون اتصال به یکدیگر و بطور تصادفی در مجاورت هم قرار بگیرند و جامد کلوییدی یا ژل را تشکیل دهند. در وضعیت ژل پیوند های زنجیره های کمپلکس در سل با یکدیگر برقرار می شود و با گرمادهی ملایم سل اولیه در مدت نسبتاً طولانی، پیوندها تقویت شده و به آرامی سل با ازدست دادن حلال به ژل (یا جامد کلوییدی) تبدیل می شود. پس از انجام یک مرحله گرمادهی در دماهای نسبتاً پایین، پیوندهای هیدروکربنی- پلیمری (شامل مواد کمپلکس ساز و پلیمر ساز) به صورت بخار مواد خارج شده و کاتیونها با شعاع یونی مناسب در کنار یکدیگر باقی می مانند. پس از این مرحله، پودر بسیار همگنی با دانه های بسیار ریز از ماده خواهیم داشت. مزیت این روش نسبت به روشهای دیگر عبارتند از : مراحل سنتز ساده، توزیع ذرات همگن تر و واکنش پذیری بالاتر اجزاء شیمیایی ، اندازه ی ذرات قابل کنترل (در مقیاس نانومتری) و چگالی بالاتر. این روش جایگزین بسیار مناسبی برای آسیاب کاری های طولانی مدت و مکرر و یا استفاده از روش های پیشرفته ی آسیاب کاری است. اما به علت حساسیت شیمیایی واکنش ها، این روش در مقابل ورود ناخالصی ناخواسته بویژه کلراید بسیار

¹ Suspension

² Dispersion

³ Colloidal

حساس و برای انجام فرایندها به دقت بیشتری نیاز است. بطور کلی فرایند کامل سل-ژل، شامل دو مرحله ی اصلی تهیه ی سل اولیه بصورت محلولهای همگن و شفاف و سپس مرحله ی تشکیل ژل (محلول کلوتیدی) و پلیمریزاسیون همگن است. بنابراین تشکیل سل - ژل ها در پنج مرحله ی اصلی انجام می‌گیرد:

۱- تشکیل سل : بعد از مرحله ی مخلوط کردن مواد (شامل فرایندهای واکنشی هیدرولیز تا تشکیل کمپلکس‌ها و پلیمریزاسیون اولیه که گاهی با رفلکس کردن محلول، همراه است)

۲- گرمادهی اولیه و هم زدن: برای چگالش و پلیمری کردن اولیه ی مونومرها برای تشکیل خوشه‌های ذرات.

۳- رشد خوشه‌های ذرات.

۴- چگالش ذرات که منجر به تشکیل شبکه‌هایی که در تمام محیط محلول گسترش می‌یابند.

۵- گرمادهی نهایی و چگالش محلول تا ژل تشکیل شود.

پنج فرایند ذکر شده بالا، تحت تاثیر شرایط اولیه واکنشی قرار دارند، بنابراین عوامل موثر در

آهنگ هیدرولیز و چگالش عبارتند از:

غلظت، ترکیب مواد و محلولها بویژه نوع عامل کمپلکس ساز یا پلیمرساز.

نوع و غلظت کاتالیست مورد استفاده.

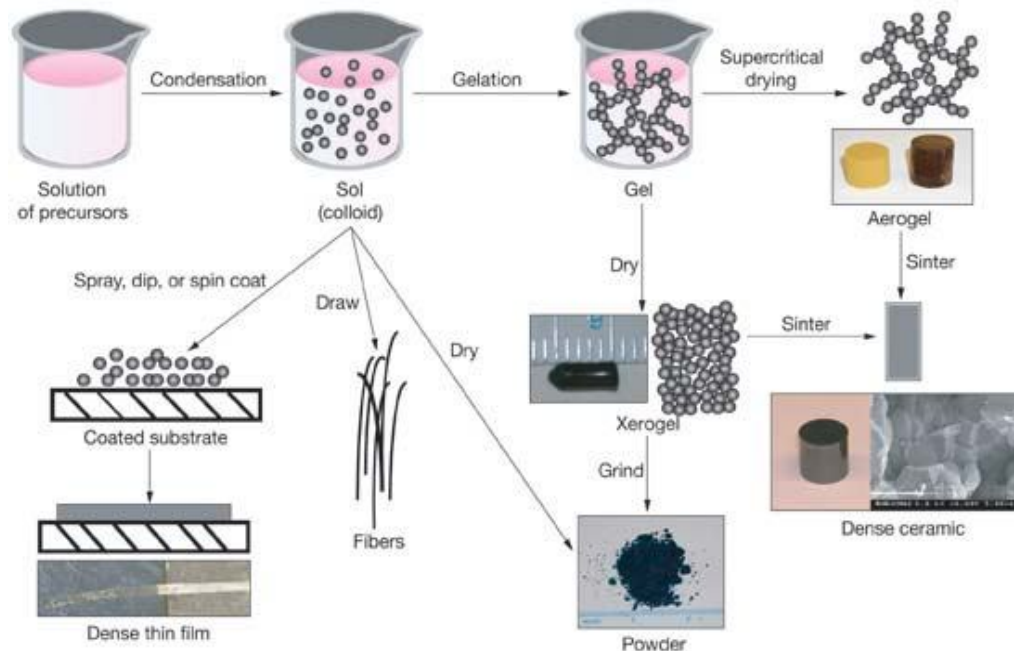
دما و زمان واکنش.

اثر PH محلول.

شرایط هم زدن محلول.

در شکل (۴-۱) نمودارهای فرایند ساخت به روش سل-ژل و تهیه نانو ذرات نشان داده شده است

[۱۰۷].



شکل ۴-۱: فرایند و سازوکار روش سل-ژل برای تهیه نانو ذرات [۱۰۷].

در ادامه به برخی از انواع روشهای سل-ژل به اختصار اشاره شده است.

روش سل ژل احتراقی : در این روش از اکسیدهای مواد، مواد اولیه، آب عامل کمپلکس دهنده

و اکریلامید عامل پلیمرساز استفاده می شود. ابتدا مواد را در آب حل می کنند و سپس عامل پلیمرساز را اضافه می کنند. ژل از گرمادهی محلول آبی بدست می آید. نمونه دوباره گرما داده می شود تا زیروژل^۱ شکل گیرد. (اگر حرارت دهی ژل بصورت بسیار سریع باشد فاز مایع بدون شکسته شدن پیوند هیدروژنی از بین می رود، این حالت را آیروژل^۲ می گویند ولی اگر گرمادهی عادی باشد به طور کلی پیوندهای هیدروکربنی می شکنند که به این حالت زیروژل می گویند. زیروژل بدست آمده در دماهای بالا بازپخت می شود.

روش کمپلکس - پلیمری: مواد اولیه در این روش می تواند نیتراتها، استاتها، کلریدها یا ترکیبی

از آنها باشد. عامل کمپلکس دهنده و پلیمرساز به ترتیب اسیدسیتریک و اتیلن گلیکول هستند. در این روش هنگامی که از اکسیدهای فلزی و یا کربناتها به عنوان مواد اولیه استفاده می شود ابتدا آنها

^۱ Xerogel
^۲ Aerogel

را در آب یا اتانول حل کرده و بعد از آن اسیدسیتریک و اتیلن گلیکول اضافه می کنند. ژل تشکیل شده را دردمای حدود ۱۲۰ درجه به آرامی خشک می کنند و سپس عملیات بازپخت با توجه به نوع ماده در دماهای مختلف انجام می شود.

۲-۴ مشخصه یابی منگنایتها

پس از ساخت نمونه با یکی از روشهای مرسوم و مناسب، پژوهشگر باید از نمونه ها اطلاعاتی بدست آورد تا از ساخت نمونه با شرایط مطلوب مطمئن شود. آنالیزهای کیفی و کمی مناسبی وجود دارد که می توان از آن جهت این امر بهره برد. اکثر تجهیزات آنالیز کیفی می توانند در مورد مقدار هم اظهار نظر نمایند. ولی به دلیل دقت پایین، گرانی و وجود تجهیزات دقیق تر در این زمینه، اغلب برای آنالیز کمی از تجهیزات خاص خود استفاده می نمایند. پراش پرتو ایکس، آنالیز تصویری، تبدیل فوریه طیف سنجی مادون قرمز، تشدید مغناطیسی هسته ای، طیف رامان از جمله آنالیزهای کیفی و روش چهار میله ای، اندازه گیری های مغناطیسی توسط مغناطومتر از جمله آنالیزهای کمی می باشند که در ادامه به برخی از آنها اشاره می کنیم.

۱-۲-۴ خواص ساختاری:

۱-۲-۴-۱ پراش پرتو ایکس :

پرتو ایکس به عنوان ابزاری دقیق برای بررسی ساختار بلوری ماده به حساب می آید. در روش پراش اشعه ایکس که با کشف لاهه در سال ۱۹۱۲ شروع شد، برخورد اشعه ایکس با طول موجهای از مرتبه ابعاد اتمی حدود ۰/۱ تا ۲ انگستروم می تواند الگویی از پراش را بوجود آورد و این الگوی پراش می تواند ساختار بلور را آشکار کند. از پراش پرتو ایکس می توان اطلاعات مفیدی از ساختار ماده، از قبیل: تجزیه ی شیمیائی، مطالعه ی تعادلهای فازی و سنجش اندازه ی ذرات، تعیین جهت گیری یک بلور یا مجموعه ای از جهت گیری ها در توده های چند بلوری را به دست آورد. در این تحقیق از روش پودری برای آنالیز ساختار بلوری استفاده شده و همچنین از پراش پرتوهای تکفام لامپ Cu با طول موج ۱/۵۴۰۶ انگستروم استفاده شده است.

۴-۲-۱-۲ تحلیل ریتولد طیف *XRD* نمونه‌ها

روش‌های زیادی برای برآزش داده‌ها و پیوند آن‌ها با ساختار واقعی نمونه مطرح شده است که تحلیل ریتولد تا به امروز یکی از بهترین روش‌ها، در میان آن‌ها شناخته شده است. در این رساله به کمک نرم‌افزار فول پروف^۱ و تحلیل ریتولد به بررسی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها پرداخته ایم. در این نرم‌افزار با کمک داده‌های گرفته شده از طیف *XRD* و با کمک محاسبات آماری ظریف سازی می‌توان اطلاعات مفیدی از قبیل گروه فضایی، ثابت‌های شبکه و حجم یاخته‌ی واحد نمونه‌ها و حتی ساختار و طول پیوندها و زوایای بین اتمها در سلول واحد را به دست آورد.

۴-۲-۱-۳ آنالیز توسط میکروسکوپ‌های الکترونی:

از میکروسکپ الکترونی برای تصویربرداری از سطح اجسام و نمونه‌ها استفاده می‌شود. یکی از پارمترهای مهم و موثر بر خواص منگنایتها نحوه شکل‌گیری دانه‌ها و اتصالات بین دانه‌ها می‌باشد که مطالعات مربوط به آن را ریخت‌شناسی^۲ می‌نامند. در این دستگاه از پرتوهای الکترونی استفاده می‌شود. با این کار می‌توان اجزاء تشکیل‌دهنده‌ی سطح ماده را به راحتی مشاهده کرد. امروزه این دستگاهها در بسیاری از مراکز تحقیقاتی که به نوعی با مواد سروکار دارند مورد استفاده واقع می‌شود.

میکروسکوپ‌های الکترونی به دو دسته‌ی اساسی تقسیم می‌شوند:

۱- میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (*SEM*)

۲- میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری (*TEM*)

در آنالیز *SEM* تصویری با وضوح بسیار بالا و با عمق و ابعاد نانو متری از سطح جسم بدست می‌آید. این موضوع با آشکارسازی الکترونیهای ثانویه^۳ و بازگشتی^۴ که در اثر برخورد باریکه الکترونی پر انرژی با سطح نمونه از آن جدا می‌شوند، صورت می‌گیرد. در حالیکه در آنالیز *TEM* لایه نازکی از نمونه که معمولا ضخامت کمتر از ۲۰۰ نانومتر دارد، تحت بمباران الکترونیهای پر انرژی قرار می‌گیرد

¹ Fullprof

² Morphology

³ Secondary Electron

⁴ Backscattered Electron

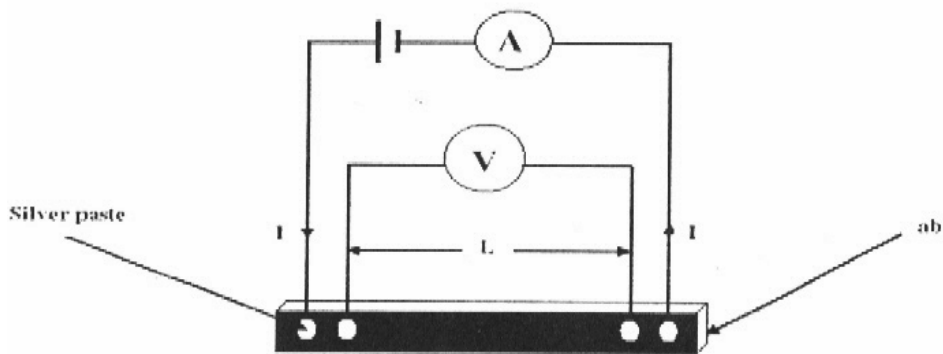
و از آنجا که نمونه نازک و انرژی الکترونها زیاد است، از جسم عبور نموده و آشکارسازی می شوند. در TEM تصاویر سطحی بدست آمده می تواند بخوبی اندازه ذرات را آشکار کند.

۴-۱-۲-۴ آنالیز طیف FT-IR

طیف سنجی مادون قرمز آنالیز کیفی عنصری برای یافتن نوع اتم‌های موجود در مولکول است. تقریباً تمامی ترکیباتی که پیوند کوالانسی دارند، اعم از آلی یا معدنی، فرکانس‌های متفاوتی از پرتو الکترومغناطیس را در ناحیه‌ی مادون قرمز جذب می‌کنند. ناحیه‌ی مادون قرمز طیف الکترومغناطیسی، دارای طول موجی بلندتر از طول موج نور مرئی (با طول موج تقریبی $400-800\text{ nm}$) و کوتاهتر از طول موج مایکروویو (با طول موج بلندتر از 1 nm) است. برای آنالیز فقط به بخش ارتعاشی ناحیه‌ی مادون قرمز علاقمندیم. این بخش طول موجی بین $2/5-15\mu\text{m}$ را شامل می‌شود. هنگامی که مولکول‌ها اشعه‌ی مادون قرمز را جذب می‌کنند، به حالت انرژی بالاتر برانگیخته می‌گردند. جذب تابش مادون قرمز مانند هر فرآیند جذب دیگر، یک فرآیند کوانتایی است، بدین صورت که فقط فرکانس‌های (انرژی‌های) مشخصی از تابش مادون قرمز توسط مولکول جذب می‌شود. جذب تابش مادون قرمز با تغییر انرژی بین $40-8\text{ KJ/mol}$ همراه است. تابشی که دارای چنین انرژی باشد، فرکانس‌های ارتعاشی کششی و خمشی پیوندهای کوالانسی اکثر مولکول‌ها را شامل می‌شود. در فرآیند جذب، فرکانس‌هایی از اشعه‌ی مادون قرمز که با فرکانس‌های ارتعاشی طبیعی مولکول مورد نظر تطبیق کند خواهد داشت و انرژی جذب شده برای افزایش دامنه‌ی حرکت ارتعاشی پیوند موجود در مولکول به کار گرفته می‌شود. به دلیل اینکه هر پیوند دارای فرکانس ارتعاش طبیعی خاص به خود دارد و نیز چون یک پیوند به خصوص در دو مولکول مختلف در دو محیط متفاوت را تجربه می‌کند، بنابراین هیچگاه دو مولکول با ساختمان‌های متفاوت جذب مادون قرمز یا به عبارت بهتر، طیف مادون قرمز مشابهی ندارند. اگر چه ممکن است که بعضی از فرکانس‌های جذب شده در دو مولکول مشابه باشند، اما هیچگاه دو مولکول مختلف، طیف مادون قرمز کاملاً یکسانی را نخواهند داشت.

۲-۲-۴ اندازه گیری مقاومت ویژه الکتریکی

برای اندازه گیری مقاومت الکتریکی از روش معمول چهارمیله‌ای^۱ استفاده می‌شود. آرایش چهارمیله‌ای در شکل ۲-۴ نشان داده شده است. یکی از فاکتورهای مهم در اندازه گیری مقاومت الکتریکی با این روش، برقراری یک اتصال خوب می‌باشد. یکی از نشانه‌های اتصال خوب، پائین بودن مقاومت اتصال است. برای ایجاد اتصال می‌توان از فلزاتی مانند *In* و *Al*، *Ag*، *Au* که به صورت چسب-های فلزی^۲ موجود می‌باشند استفاده کرد که در این میان چسب نقره متداول تر می‌باشد. یا این که از تبخیر این فلزات روی نمونه مورد مطالعه، لایه‌ی نازکی از آنها بر روی نواحی خاصی که از آن به عنوان اتصال می‌توان استفاده کرد، درست کرد. عموماً اندازه گیری های الکتریکی در دماهای زیر دمای محیط انجام می‌شود. لذا بدین منظور از سامانه های سردساز همانند یخچال هایی که به صورت مدار بسته و با گاز هلیوم کار می‌کنند استفاده می‌شود.



شکل ۲-۴: نمایی از آرایش ۴ میله ای برای اندازه گیری مقاومت الکتریکی

با اندازه گیری از روش چهارمیله ای می‌توان علاوه بر کمیت‌هایی چون مقاومت ویژه، از گذار عایق-فلز نمونه ها نیز اطلاعاتی بدست آورد. همچنین با تحلیل داده های بدست آمده از این اندازه گیری می‌توان مدلهای تئوری توصیف کننده ترابرد حامل‌های بار را با نتایج تجربی مقایسه کرد.

¹ Four point probe

² Metal paste

۴-۲-۳ اندازه گیری ویژگی های مغناطیسی

یکی از پارامترهایی که در بررسی خواص مغناطیسی مواد مورد بررسی قرار می گیرد، پذیرفتاری مغناطیسی dc است که بصورت $\chi = M/H$ تعریف می شود. M مغناطش نمونه و H میدان dc اعمال شده است. به طور مشابه، اندازه گیری پذیرفتاری مغناطیسی ac شامل اعمال میدان مغناطیسی متناوب H_{ac} به نمونه و ثبت پاسخ نمونه توسط یک سیم پیچ حساس است. در اندازه گیری پذیرفتاری dc ، گشتاور مغناطیسی نمونه با زمان تغییر نمی کند. با این که سیگنال خروجی ac دریافت می شود، اما این سیگنال ناشی از حرکت تناوبی نمونه است و بنابراین نشان دهنده ی پاسخ ac خود نمونه نیست.

۴-۲-۳-۱ پذیرفتاری مغناطیسی متناوب

با اعمال میدان متناوب به نمونه مغناطش نمونه نیز وابسته به زمان خواهد شد. لذا اطلاعاتی ارزشمند از رفتار دینامیکی نمونه می توان بدست آورد. در صورت اعمال میدان مغناطیسی متناوب $H(t) = H_m \cos \omega t$ بر نمونه مغناطش نمونه به صورت زیر بدست خواهد آمد.

$$M(t) = H_m \sum_{n=1}^{\infty} \chi'_n \cos n\omega t + \chi''_n \sin n\omega t \quad (1-4)$$

در واقع مغناطش به صورت یک بسط فوریه خواهد بود و هارمونیک های پذیرفتاری ضرائب بسط خواهند بود. هارمونیک مرتبه n ام پذیرفتاری به صورت زیر خواهد بود. که معمولاً در تحلیل ها از هارمونیک اول استفاده می شود.

$$\chi_n = \chi'_n + i\chi''_n \quad (n=1,2,3, \dots) \quad (2-4)$$

$$\chi'_n = \frac{1}{\pi H_m} \int_0^{\pi} M(t) \cos(n\omega t) d(n\omega t) \quad (3-4)$$

$$\chi''_n = \frac{1}{\pi H_m} \int_0^{\pi} M(t) \sin(n\omega t) d(n\omega t)$$

مولفه ی حقیقی پذیرفتاری، χ'_i و مولفه موهومی، χ''_i هستند. مولفه حقیقی متناظر با رابطه پاشندگی و مولفه موهومی نشانگر اتلاف انرژی در محیط است. پذیرفتاری مغناطیسی ac نمونه‌ها توسط دستگاه پذیرفتاری سنج ac مدل ۷۰۰۰ ساخت شرکت *Lake-Shore* موجود در دانشگاه صنعتی اصفهان اندازه‌گیری شده است. این دستگاه قادر است در بازه دمایی ۷۷ تا ۳۳۰ کلوین با سامانه ی خنک کنندگی نیتروژن مایع کار کند.

پذیرفتاری مغناطیسی متناوب یکی از روشهای مرسوم برای توصیف خواص دینامیکی مواد مغناطیسی می باشد که می توان از این اندازه گیریها اطلاعات مفیدی از مواد بدست آورد. از جمله این اطلاعات می توان به بررسی رفتار شیشه اسپینی، شیشه ابراسپینی، ابرپارامغناطیس، ابررسانایی اشاره کرد. دمای بلوکه شدن در نانوذرات ابرپارامغناطیس و یا دمای یخ زدگی در سیستمهای شیشه اسپینی بصورت قله ای در منحنی های پذیرفتاری مغناطیسی مشاهده می شود. با تغییر فرکانس اعمالی در اینگونه سیستم ها می توان جابجایی محل قله به سمت دماهای بالا و تغییر در مقدار پذیرفتاری مغناطیسی را مشاهده کرد که نشانه هایی از رفتار دینامیکی ابرپارامغناطیس و یا ابر شیشه اسپینی در نانوذرات مغناطیسی به حساب می آید.

۴-۲-۳-۲ اندازه گیری مغناطش

جهت اندازه گیری مغناطش در دماهای مختلف از دستگاه ^۱*SQUID* استفاده می شود. این دستگاه شامل یک حلقه ابرسانا با یک یا دو پیوندگاه جوزفسون است. با کمک چنین حلقه و روابط مربوطه می توان مغناطش را با دقت بالایی اندازه گیری کرد.

از این دستگاه می توان در بازه ی دمایی ۱/۸ کلوین تا ۴۰۰ کلوین پارمترهایی چون، مغناطش بر حسب دما در میدانهای مختلف تا ۵ تسلا و مغناطش بر حسب میدان در دماهای مختلف را نیز مطالعه قرار داد. در این رساله از دستگاه اسکوئید موجود در دانشگاه براک^۲ کشور کانادا به منظور

^۱ *Superconducting Quantum Interference Devise*

^۲ *Brock*

اندازه گیری مغناطش در مدهای FC^1 و ZFC^2 و اندازه گیری حلقه پسماند³ و اندازه گیریهای مربوط به مغناطوگرمایی⁴ و اثر گذر زمان استفاده شده است که به دلیل اهمیت این اندازه گیری ها و کاربرد هر کدام در ادامه به توضیح آنها می پردازیم.

۴-۲-۳-۱ مغناطش بر حسب دما در مدهای FC و ZFC

با اندازه گیری مغناطش در دو مد FC و ZFC اطلاعات مفیدی از قبیل ممان مغناطیسی، تشخیص استاتیک سیستم های شیشه اسپینی، نوع گذار مغناطیسی، تعیین دمای گذار، دمای قفل شدگی، دمای بازگشت ناپذیری⁵ و ... را می توان بدست آورد.

مد ZFC شامل دو مرحله است. مرحله اول: مرحله سرد کردن - ابتدا دمای سیستم را تا بالای دمای گذار نمونه افزایش داده و پس از آن در غیاب میدان مغناطیسی با نرخ معینی و تا دماهای کم که می تواند تا دمای $1/8$ کلوین باشد دمای سیستم و نتیجتاً دمای نمونه را کاهش می دهیم. مرحله دوم: گرم کردن و اندازه گیری - پس از ثابت شدن دما، میدان کوچکی روی نمونه اعمال و اندازه گیری گشتاور مغناطیسی در حین گرم کردن انجام می شود.

در مد FC مشابه مد قبلی عمل می کنیم با این تفاوت که در زمان اجرای مرحله سرد کردن میدان مناسبی که از آن در مرحله گرم کردن نیز استفاده می شود به نمونه اعمال می شود.

سازوکار در این دو مد به این صورت است که در مد ZFC با کاهش دمای نمونه سهم انرژی گرمایی کاهش می یابد و در دمایی که انرژی ناهمسانگردی از انرژی گرمایی بزرگتر است مغناطش ذرات در راستای آسان و یا نزدیک به آن یخ می زنند. لذا در حین مرحله گرم کردن که همراه با اعمال میدان کوچک می باشد، میزان انرژی کسب شده توسط نمونه به اندازه ای نیست که بتواند بر سد پتانسیل غلبه کند و گشتاور مغناطیسی ماده را در راستای خود قرار دهد، لذا مغناطش نمونه ضعیف است. اما با افزایش دما انرژی گرمایی که باعث تحریک گشتاور مغناطیسی ماده می شود، با

¹ Field Cooling

² Zero Field Cooling

³ Hysteresis Loop

⁴ Magnetocaloric

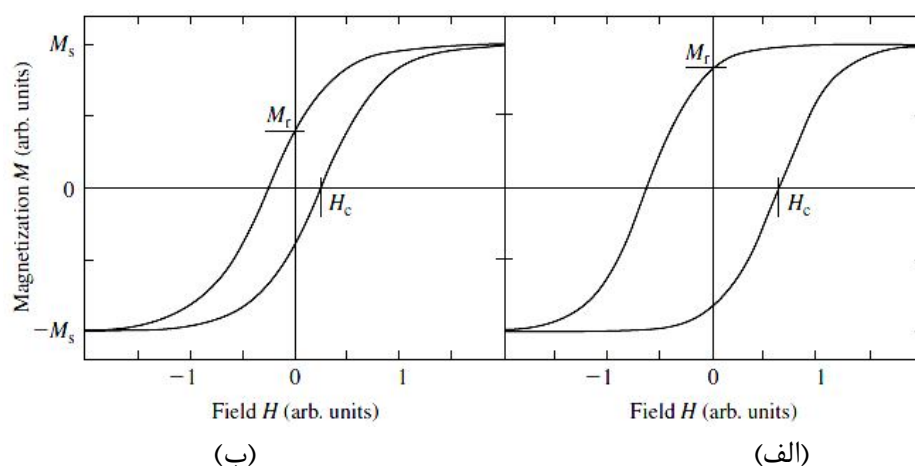
⁵ Irreversal

سد پتانسیل رقابت می کند و تا اینکه در یک دما (دمای بلوکه شدن T_B) بر آن غلبه می کند و مغناطش ذرات را از حالت یخ زده خارج می کند. در این حالت گشتاور مغناطیسی ذرات با میدان می توانند همراستا شده و مغناطش به مقدار بیشینه ای می رسد. در فرآیند FC میدان اعمالی در حین سرد کردن گشتاور مغناطیسی ذرات را با خود هم جهت کرده و در نتیجه هنگام مرحله گرم کردن نمونه و در دماهای پایین تر از دمای بلوکه شدن مغناطش مقدار نسبتاً بزرگتری نسبت به حالت ZFC دارد. با افزایش دما تا T_B ، مغناطش به مقدار متناظر در مد ZFC نزدیک می شود. در دمای T_B و یا بالاتر از آن، منحنی های مغناطش در دو مد ZFC , FC به هم می رسند. دمایی که پایین تر از آن این دو منحنی از هم جدا می شوند به دمای بازگشت ناپذیری T_{irr} اطلاق می شود. اگر توزیع ذرات یکنواخت باشد و بین آنها برهم کنش نباشد، این دما به T_B نزدیک است اما در نتایج تجربی از آن بیشتر می باشد. همچنین از روی اندازه گیری مغناطش بر حسب دما می توان دمای گذار و نوع ساختار مغناطیسی ماده را تشخیص داد.

۲-۲-۳-۲-۴ مغناطش بر حسب میدان

از اندازه گیری مغناطش بر حسب میدان می توان فاز مغناطیسی ماده را تشخیص داد و برخی از اطلاعات مفید دیگر را نیز بدست آورد. در دسته بندی مواد مغناطیسی، مواد دیامغناطیس، پارامغناطیس و پادفرومغناطیس را می توان در گروه مواد مغناطیسی ضعیف و مواد فرومغناطیس و فری مغناطیس را در گروهی با خاصیت های مغناطیسی قوی قرار داد. از نظر پایداری ویژگی های مغناطیسی، می توان مواد مغناطیسی را به دو دسته ی نرم و سخت تقسیم نمود. مواد مغناطیسی نرم، موادی هستند که به راحتی با میدان مغناطیسی خارجی به حالت اشباع می رسند و مساحت محصور شده توسط حلقه ی پسماند در این مواد بسیار ناچیز است. در شکل (۳-۴) حلقه های پسماند نوعی برای مواد نرم و سخت رسم شده است. H_C و M_r به ترتیب میدان وادارندگی و مغناطش پسماند (مغناطش باقیمانده) هستند.

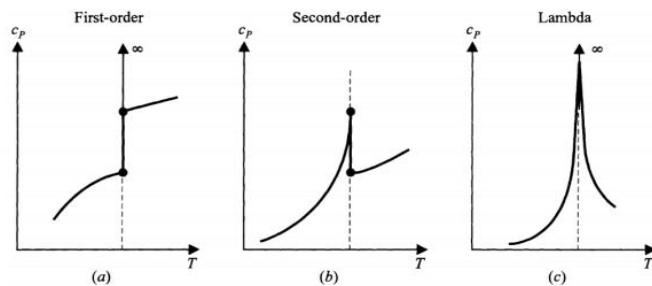
دسته ی دیگر، یعنی مواد مغناطیسی سخت، می توانند دارای ویژگی های مغناطیسی دائمی باشند، یعنی پس از یک بار قرار گرفتن در یک میدان مغناطیسی خارجی و به اندازه کافی قوی، حوزه ها نظم و ترتیب به دست آورده را حتی در غیاب میدان خارجی از دست نمی دهند و جسم دارای پسماند مغناطیسی بزرگی است. حلقه ی پسماند در این نوع از مواد دارای مساحت قابل توجهی است [۱۰۸].



شکل ۳-۴ حلقه پسماند (الف) یک ماده مغناطیسی سخت (ب) یک ماده مغناطیسی نرم. [۱۰۸].

۳-۲-۳-۲-۴ تعیین مرتبه گذار فازهای مغناطیسی

مرتبه ی فاز مواد مغناطیسی به صورت گذار فاز مرتبه اول، مرتبه دوم تعریف می شود. در گذار فاز مرتبه اول آنتروپی (بر حسب دما) ناپیوسته است و به گذار فازهایی که در آنها آنتروپی پیوسته باشد گذار فاز مرتبه دوم می گویند. گذار فاز دیگری به نام گذار فاز لاندا نیز در مواد مغناطیسی مشاهده شده است که یکی از گذار فازهای مرتبه دوم به شمار می رود (شکل ۴-۴). در این گذار فاز تغییرات گرمای ویژه در دمای گذار شبیه به حرف λ می باشد. همانطوریکه اشاره شد، این گذارها را می توان از طریق اندازه گیری گرمای ویژه بر حسب دما در دستگاه *SQUID* به دست آورد.



شکل ۴-۴: گرمای ویژه در گذار فاز مرتبه ی اول، دوم و گذار فاز لاندا بر حسب دما [۱۰۹].

با استفاده از داده های اندازه گیری شده مغناطش بر حسب میدان در دماهای حول و حوش دمای گذار و با کمک روش بانرجی^۱ می توان نوع گذار را مشخص کرد. به این ترتیب که با رسم منحنی های H/M بر حسب M^2 و از روی شیب آنها در دماهای نزدیک دمای گذار، مرتبه گذار فاز تعیین می شود. به منحنی های ترسیم شده، منحنی های آروت^۲ می گویند [۱۱۰ و ۱۱۱]. انرژی آزاد یک سامانه مغناطیسی در حضور میدان اعمالی به صورت زیر نوشته می شود:

$$F = a_0 + \frac{a_1}{2} M^2 + \frac{a_2}{4} M^4 \quad (۴-۴)$$

با کمینه کردن انرژی آزاد، معادله حالت برای جسم مغناطیسی را می توان به دست آورد.

$$\frac{\partial F}{\partial M} = 0 = a_1 M + a_2 M^3 = H \quad (۵-۴)$$

$$\frac{H}{M} = a_1 + a_2 M^2 \quad (۶-۴)$$

لذا پس از رسم منحنی H/M بر حسب M^2 ، طبق معیار بانرجی، شیب مثبت نشان دهنده گذار

فاز مرتبه ی دوم و شیب منفی نشان دهنده گذار فاز مرتبه اول می باشد [۱۱۰ و ۱۱۱].

باید توجه داشت که عوامل مختلفی می توانند سبب تغییر مرتبه گذار فاز در منگنایتها شوند. از

جمله این عوامل می توان به کاهش اندازه ذرات، اعمال میدان مغناطیسی، وجود ناهمگنی های

موضعی مانند بی نظمی های شیمیایی، غیر استوکیومتری بودن و توزیع شعاع یونی اشاره کرد [۵۰].

¹ Banerjee
² Arrot Plots

۴-۲-۳-۲-۴ بررسی اثر مغناطوگرمایی با کمک مغناطش

در یک ماده مغناطیسی با اعمال میدان، گشتاورهای مغناطیسی به سمت میدان اعمالی چرخیده و با میدان همسو می شوند. لذا بی نظمی مغناطیسی سیستم کاهش می یابد. این بدان معناست که آنتروپی سیستم کاهش می یابد. با فرض اینکه هیچ گرمایی بین ماده و محیط پیرامون آن رد و بدل نشود، می توان نتیجه گرفت که باید آنتروپی کل سیستم ثابت بماند، یعنی دمای نمونه افزایش یابد تا کاهش آنتروپی حاصل از نظم ایجاد شده در گشتاورهای مغناطیسی جبران شود. حال اگر میدان مغناطیسی را برداریم گشتاور مغناطیسی دوباره به وضعیت اولیه بر می گردد، یعنی آنتروپی مغناطیسی افزایش می یابد و در این وضعیت برای ثابت ماندن آنتروپی کل دمای نمونه باید کاهش یابد. به این گرم و سرد شدن نمونه در اثر اعمال و یا حذف میدان مغناطیسی اثر مغناطوگرمایی گفته می شود.

با استفاده از دستگاه اسکوئید می توان مغناطش نمونه را در دماهای متفاوت بر حسب میدان اندازه گیری کرد یا اینکه مغناطش نمونه را بر حسب دما در میدان های مختلف اندازه گیری کرد. با هردو روش می توان این اثر را به صورت کمی اندازه گیری کرد. با مروری به اختصار از روابط ترمودینامیکی مرتبط با موضوع می توان روش محاسبه پارامترهای مربوط به اثر مغناطوگرمایی را به دست آورد.

آنتروپی کل یک جامد مغناطیسی از سه جمله تشکیل شده است [۱۱۲-۱۱۳]:

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_I(T, H) + S_e(T, H) \quad (7-2)$$

که در این رابطه S_M آنتروپی مغناطیسی ناشی از شبکه مغناطیسی جامد، S_I سهم شبکه بلوری و S_e سهم الکترونهاى متحرک داخل بلور در آنتروپی کل هستند. این سه ترم وابستگی به دما و میدان دارند و نمی توان آنها را از هم جدا کرد [۱۱۲-۱۱۳]. تنها در صورتی می توان این کار را کرد که از برهم کنش الکترون- فونون صرف نظر کرد و یا مقدار آن ناچیز باشد. همچنین می توان برای ظرفیت گرمایی ویژه هم رابطه ی زیر را نوشت:

$$C_H(T, H) = C_M(T, H) + C_i(T, H) + C_e(T, H) \quad (۸-۴)$$

در دماهای پایین سهم الکترونی ظرفیت گرمایی به صورت خطی با دما تغییر می کند. در حالی که سهم شبکه ای با دما به صورت T^3 تغییر می کند. بنابراین می توان رابطه ی آنتروپی را به صورت زیر نوشت.

$$dS(T, H) = \frac{C_l}{T} dT + \frac{C_e}{T} dT + \frac{C_M(T, H)}{T} dT + \left(\frac{\partial S_M(T, H)}{\partial H} \right)_T dH \quad (۹-۴)$$

در رابطه اخیر دو جمله آخر معادله سهم تغییرات هم دما و هم میدان آنتروپی مغناطیسی هستند. لذا برای آنتروپی مغناطیسی خواهیم داشت:

$$dS_M(T, H) = \frac{C_M(T, H)}{T} dT + \left(\frac{\partial S_M(T, H)}{\partial H} \right)_T dH \quad (۱۰-۴)$$

در تغییرات محدود دما و میدان می توان از رابطه زیر برای آنتروپی مغناطیسی استفاده کرد:

$$\begin{aligned} \Delta S_M(T, H) &= S_M(T + \Delta T, H + \Delta H) - S_M(T, H) = \\ &= \int_H^{H+\Delta H} \left(\frac{\partial M(H, T + \Delta T) C_M(T, H)}{dT} \right)_H dH + \int_T^{T+\Delta T} \left(\frac{C_M(T, H)}{T} \right) dT \end{aligned} \quad (۱۱-۴)$$

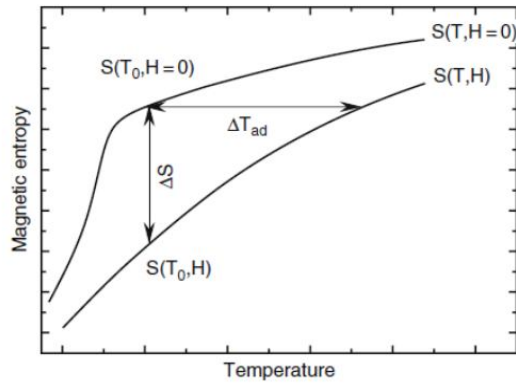
همچنین از معادله ترمودینامیکی ماکسول داریم:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} \quad (۱۲-۴)$$

بنابراین با کمک رابطه اخیر می توان نوشت:

$$\Delta S_M(T, H) = S_M(T, H_2) - S_M(T, H_1) = \mu_0 \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(H, T)}{dT} \right)_H dH \quad (۱۳-۴)$$

با فرض اینکه سهم های الکترونی و شبکه ای آنتروپی جامد مغناطیسی به میدان مغناطیسی بستگی نداشته باشد، $\Delta S_M(T, H)$ با $\Delta S(T, H)$ برابر خواهد بود. در شکل ۴-۵ ارتباط بین تغییر آنتروپی مغناطیسی با تغییر دمای بی دررو ایجاد شده به واسطه تغییر میدان مغناطیسی در مواد مغناطیسی نشان داده شده است.



شکل ۴-۵ ارتباط بین تغییر دمای بی دررو با تغییر آنتروپی مغناطیسی در اثر تغییر میدان [۱۱۴].

با اندازه گیری مغناطش در بازه های کوچک میدان مغناطیسی اعمالی و در دماهای مختلف

نزدیک به هم می توان تغییرات آنتروپی مغناطیسی را از رابطه ی زیر محاسبه کرد.

$$\Delta S_M(T, H) = \frac{\mu_0}{\Delta T} \left[\int_0^H M(T + \Delta T, H') dH' - \int_0^H M(T, H') dH' \right] \quad (14-4)$$

همچنین می توان مقدار تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه ماده را از فرمول زیر محاسبه کرد.

$$\Delta C_p(T, H) = C_p(T, H) - C_p(T, 0) = T \frac{\partial(\Delta S_M(T, H))}{\partial T} \quad (15-4)$$

و به منظور مقایسه نتایج سردسازی نمونه ها می توان از کمیتی به نام قدرت سردسازی نسبی^۱

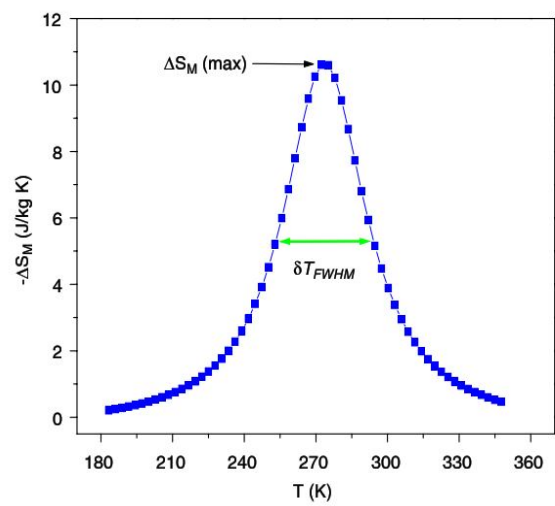
استفاده کرد که از طریق رابطه زیر بدست می آید.

$$RCP(S) = -\Delta S_M(T, H) \delta T_{FWHM} \quad (16-4)$$

که در این رابطه عبارت دوم مربوط به نیم پهنای دمایی بدست آمده در نمودار ΔS_M بر حسب دما

می باشد که در شکل ۴-۶ نشان داده شده است.

¹ Relative cooling power (RCP)



شکل ۴-۶: نمودار تغییر آنتروپی بر حسب دما و تعریف نیم پهنای قله.

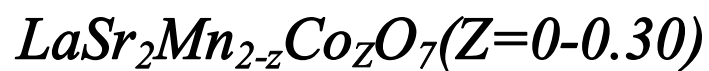
فصل پنجم

ساخت، اندازه گیری و تحلیل نتایج

منگنایت دو لایه ای



و



این فصل شامل جزئیات کامل مربوط به ساخت نمونه ها و مشخصه یابی آنها است که از دو قسمت تشکیل شده است.

الف) ساخت و بررسی ویژگیهای فیزیکی منگنایت دو لایه ای $LaSr_2Mn_2O_7$ در اندازه های ذرات نانو و میکرو متری .

ب) ساخت و بررسی ویژگیهای فیزیکی منگنایت دو لایه ای $LaSr_2Mn_{2-z}Co_zO_7$ ($z=0-0.3$) نمونه ها با استفاده از روش سل ژل (کمپلکس- پلیمری) یا روش موسوم به پچینی¹ آماده شدند که در ادامه به جزئیات آن اشاره می شود. پس از تهیه نمونه ها، ویژگیهای ساختاری آنها توسط پراش پرتو ایکس همراه با آنالیز ریتولد و طیف $FT-IR$ بررسی و اطلاعات مربوط به شکل و اندازه ذرات با کمک دستگاه SEM و TEM انجام شده است. مطالعه و اندازه گیریهای الکتریکی و مغناطیسی با کمک دستگاههای پذیرفتاری سنج و $SQUID$ انجام شده است. این کار در سه بخش صورت گرفته است. ساخت نمونه ها در آزمایشگاه رشد بلور دانشگاه صنعتی شاهرود، اندازه گیری های الکتریکی و پذیرفتاری متناوب در دانشگاه صنعتی اصفهان و اندازه گیری، ساخت و مطالعه نانوذرات منگنایت $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ در دانشگاه براک کشور کانادا توسط دستگاههای $MPMS$ و $PPMS$ صورت گرفته است. تصاویر TEM در دانشگاه، کلگوری² کشور کانادا و دانشگاه تهران به دست آمده است.

هدف اصلی این رساله مطالعه ی اثر اندازه ذرات روی ویژگیهای الکتریکی و مغناطیسی منگنایتها می باشد. بنابر اطلاعات به دست آمده، تاکنون هیچ گزارشی در مورد اثر اندازه ی ذرات یا مرزخانه ها در منگنایتها لایه ای $LaSr_2Mn_2O_7$ منتشر نشده است. لذا بدین منظور مطالعه ی این ترکیب به عنوان بخشی از موضوع رساله مورد توجه قرار گرفت.

۱-۵ ساخت نمونه های منگنایت $LaSr_2Mn_2O_7$

همانطوریکه در فصل قبل اشاره شد، روش سل-ژل کمپلکس-پلیمری شامل تهیه ی محلول پایه، تبدیل سل به ژل، خشک کردن ژل، تکلیس و مرحله کلوخه سازی است.

¹ Pechini
² Calgary

در روش سل-ژل کمپلکس-پلیمری از اکسید، نیترات، استات مواد فلزی استفاده می شود که در این میان استفاده از نیترات مواد نسبت به بقیه مواد بهتر و متداول تر است. همچنین از عامل کمپلکس ساز اسید سیتریک و عامل پلیمر ساز اتیلن گلیکول به نسبت‌هایی که اشاره خواهد شد استفاده شده است.

در ابتدا مواد اولیه ی لازم شامل نیترات‌های استرانسیوم، لانتانوم، منگنز و اسید سیتریک در ترازوی دقیق با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم توزین شدند.

این مواد همگی با برند مرک^۱ تهیه شده که دارای مشخصات زیر بودند.

نیترات استرانسیوم: $(Sr(NO_3)_2)$ پودری سفید رنگ با درجه خلوص ۹۹/۹۹ درصد.

نیترات لانتانوم: $(La(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ پودری سفید رنگ، آبدار با درجه خلوص ۹۹ درصد.

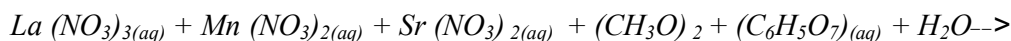
نیترات منگنز: $(Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ پودری صورتی رنگ آبدار با درجه خلوص ۹۸/۵ درصد.

اسید سیتریک: $(C_6H_8O_7)$ پودری سفید رنگ با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد.

اتیلن گلیکول: $(C_2H_6O_2)$ محلولی شفاف با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد و با ویسکوزیته بالا.

۱-۵-۱ تهیه محلول مواد و محلول پایه

جهت ساخت نمونه ها همانطوریکه در شکل ۱-۵ دیده می شود از دو بشر مجزا جهت آماده سازی محلولها استفاده شد. در هر بشر ۱۵۰ سی سی آب مقطر مرک ریخته شد و روی همزن های مجزا که دردمای ۴۰ درجه تنظیم شده بود گذاشته شد. در مرحله بعد نیترات‌های استرانسیوم، لانتانوم و منگنز طبق درصد عناصری مورد نیاز برای ترکیب منگنایت طی واکنش شیمیایی زیر در محلول آبی به آرامی ریخته شد.



^۱ Merck

در میان مواد اولیه ی لازم برای شروع ساخت سل تنها نیترات استرانسیوم به کندی حل می شود و بقیه ی مواد بلافاصله بعد از چند دقیقه به راحتی حل می شوند. در زمان ساخت محلول پایه باید ابتدا اسید سیتریک را در آب حل کرد و اتیلن گلیکول را به آرامی و قطره قطره داخل محلول آب و اسید سیتریک ریخت. مقدار اسید سیتریک استفاده شده دو برابر تعداد یون فلزی و مقدار اتیلن گلیکول ۳ برابر تعداد مول اسید سیتریک استفاده شد [۱۱۵]. پس از هم زدن هر دو محلول، pH مربوط به محلول جداگانه اندازه گیری شده و سپس محلول پایه شامل اسید سیتریک و اتیلن گلیکول در قیف شیر دار ریخته شد و قطره قطره به محلول مواد اضافه شد. این کار به آرامی انجام شد تا همزن مغناطیسی که با دور آرام کار می کرد بتواند محلول همگنی بوجود بیاورد. این کار حدود یک ساعت به طول انجامید. مقادیر مصرفی مواد اولیه در جدول ۵-۱ آورده شده است. پس از این مرحله محلول حاصل به ۳ قسمت مساوی تقسیم شد تا محلول با شرایط مختلف pH آماده شود. محلول حاصل در شرایط اسیدی، بازی و خنثی به ترتیب با مقادیر pH ۳/۵، ۹/۵، ۷ تهیه شدند. این نمونه ها به نامهای SA ، SB و SC نامگذاری شدند.

جدول ۵-۱ مشخصات مواد اولیه جهت واکنش سل -ژل

نام	H_2O cc	$Sr(NO_3)_2$ gr	$La(NO_3)_2.6H_2O$ gr	$Mn(NO_3)_2.6H_2O$ gr	$C_6H_8O_7$ gr	$C_2H_6O_2$ cc	NH_3 cc	مقدار Ph
SA	۵۰+۵۰	۲/۱۱۶۳	۲/۱۶۵۱	۲/۵۱۰۱	۱۰/۵۰۷	۹/۵	۷	۳/۵
SB	۵۰+۵۰	۲/۱۱۶۳	۲/۱۶۵۱	۲/۵۱۰۱	۱۰/۵۰۷	۹/۵	۱۶	۷
SC	۵۰+۵۰	۲/۱۱۶۳	۲/۱۶۵۱	۲/۵۱۰۱	۱۰/۵۰۷	۹/۵	۲۰	۹/۵

یکی دیگر از نکاتی که در زمان تنظیم pH باید به آن توجه کرد این است که آمونیاک توسط بورت شیر دار به آرامی در حالی که همزن کار می کند در دمای ۴۰ درجه ریخته شود. در صورتی که در این کار عجله شود، در محلول رسوب خاصی ایجاد می شود. در پایان این مرحله محلولی شفاف به دست خواهد آمد. رنگ محلول بازی و خنثی از حالت سفید که در محلول اسیدی دیده می شود به حالت قهوه ای بسیار روشن تبدیل می شود.

۵-۱-۲ تبدیل سل به ژل

در این مرحله سه بشر حاوی سل که کاملاً شفاف هستند در داخل حمام روغن به صورت همزمان و روی یک گرمکن گذاشته شد. دما روی ۸۰ درجه سانتی گراد تنظیم و به مدت ۲۴ ساعت در این وضعیت گذاشته شد. پس از این مدت محلول به محلولی ویسکوز و شبیه عسل تبدیل شد.

۵-۱-۳ خشک کردن ژل

پس از این مرحله دما روی ۱۸۰ درجه گذاشته شد تا ژل خشک شود. البته برای رسیدن به این دما، به مدت ۵ ساعت دما را مرحله به مرحله زیاد کردیم و سپس دمای گرمکن روی ۱۸۰ درجه تثبیت شد. بعد از حدود ۱۸ ساعت ژل خشک شد. در طی این مرحله حالت های پف کردن در داخل بشرها به وجود آمد و در این مرحله گازهای اضافی حاصل از واکنش شیمیایی از سل خارج شدند. تمام مراحل کار در زیر هواکش انجام پذیرفت. در این مرحله خشک کردن اولیه انجام شد. پودر حاصل که کاملاً ترد و متخلخل بود، بعد از آسیاب دستی به داخل بوته آلومینا ریخته شد و برای مرحله دوم خشک کردن که در داخل کوره الکتریکی انجام پذیرفت، آماده شد. مواد به دست آمده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۳ ساعت در داخل کوره الکتریکی گذاشته شد. در این مرحله گاز NO_2 خرمایی رنگ با بوی بسیار تندی از کوره خارج می شود. پس از این مدت مواد دوباره آسیاب دستی انجام شد تا مراحل تصفیه و خروج مواد اضافی از ترکیب بهتر انجام شود.

۵-۱-۴ مرحله تکلیس

کلسینه کردن پودرهای حاصل که به رنگ خاکستری بودند در کوره ی کربولایت^۱ (شکل ۵-۱) انجام پذیرفت. در این مرحله از بوته های آلومینای مجزا برای نمونه های SA، SB و SC استفاده شد. نمونه ها در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت در کوره گذاشته شدند. نرخ گرم کردن و سرد کردن نمونه ها ۲/۵ درجه بر دقیقه از طریق کنترلر دمای کوره تنظیم شد. پس از این مرحله پودری سیاه رنگ به دست آمد که پس از آسیاب مجدد برای مرحله ساخت قرص آماده شد.

^۱ Carbolite



شکل ۵-۱: کوره کربولایت آزمایشگاه رشد بلور دانشگاه صنعتی شاهرود که تا دمای ۱۸۰۰ درجه سانتی گراد با کنترل دمایی با دقت بالا کار می کند.

۵-۱-۵ مرحله کلوخه سازی^۱

در این مرحله پودر به دست آمده را در قالبهایی به قطر ۱۲ میلیمتر ریخته و تحت فشار ۲۰ تن بر سانتی متر مربع قرار داده شد. قرص های به دست آمده در دماهای مختلف ۱۲۸۰، ۱۳۵۰، ۱۴۵۰ به مدت ۱۰ ساعت کلوخه سازی شدند.

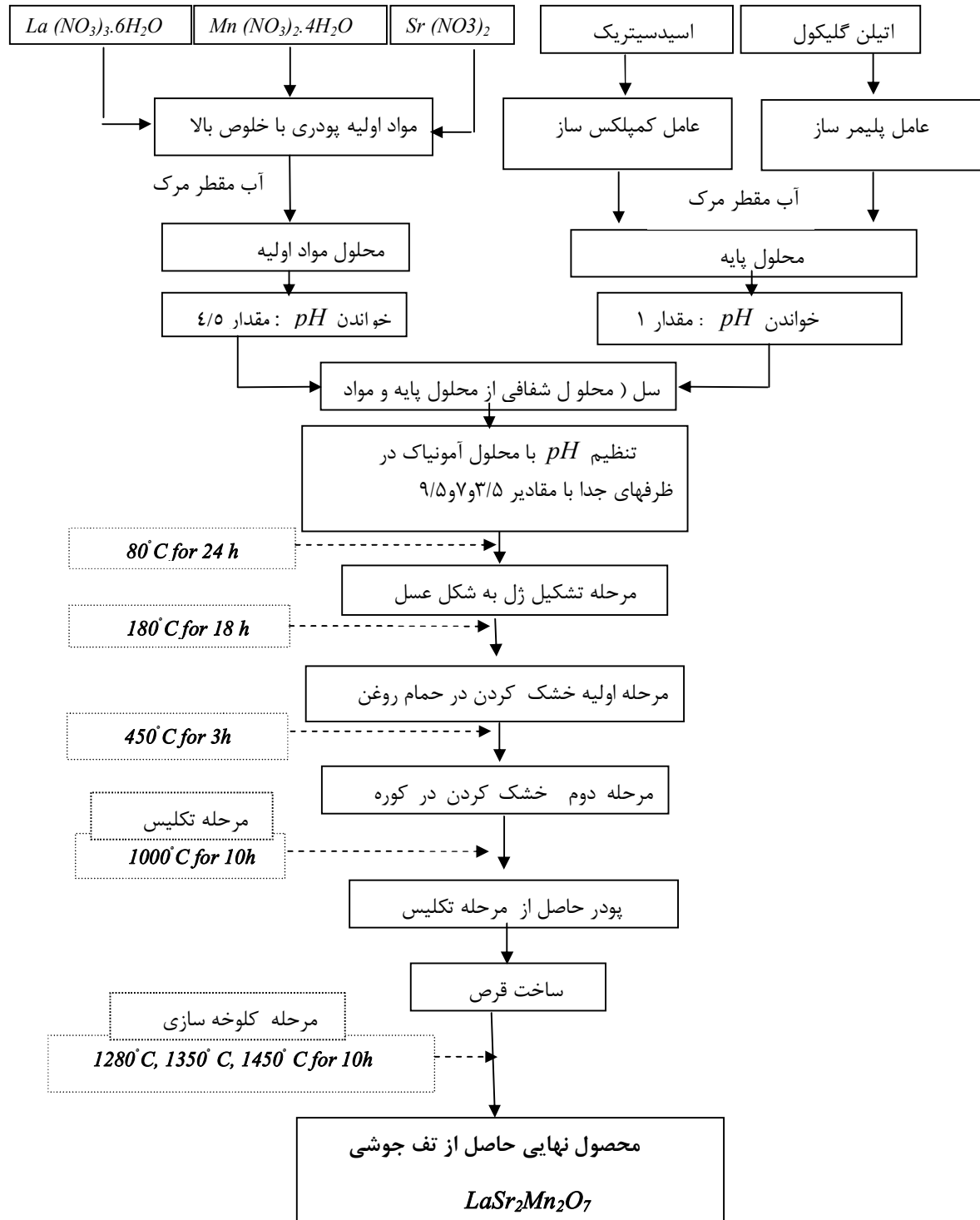
در جدول ۲-۵ مشخصات ۹ نمونه به دست آمده در شرایط مختلف pH و دمای کلوخه سازی ذکر شده است.

جدول ۲-۵ مشخصات نمونه های بدست آمده پس از مراحل مختلف

شماره و نام نمونه	دمای کلوخه سازی	pH نمونه
SA-۱۲۸۰	۱۲۸۰	۳/۵
SA-۱۳۵۰	۱۳۵۰	۳/۵
SA-۱۴۵۰	۱۴۵۰	۳/۵
SB-۱۲۸۰	۱۲۸۰	۷
SB-۱۳۵۰	۱۳۵۰	۷
SB-۱۴۵۰	۱۴۵۰	۷
SC-۱۲۸۰	۱۲۸۰	۹/۵
SC-۱۳۵۰	۱۳۵۰	۹/۵
SC-۱۴۵۰	۱۴۵۰	۹/۵

^۱ Sintering

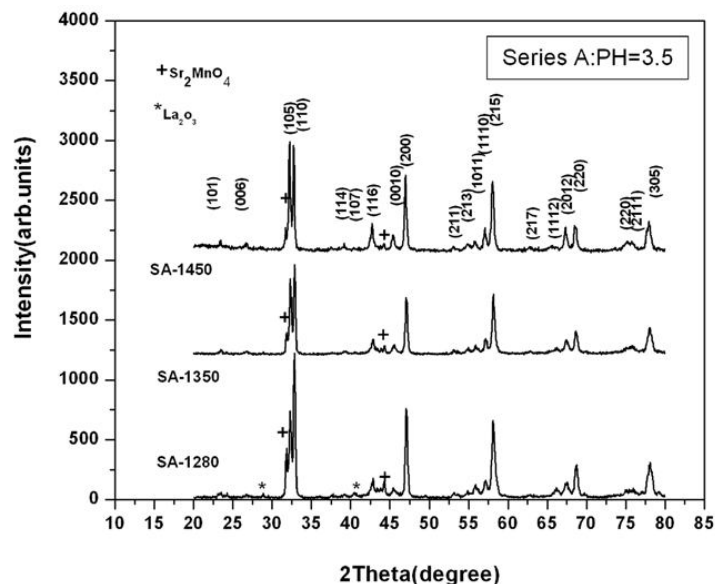
در فلوجارت رسم شده زیر مراحل ساخت نمونه ها به صورت خلاصه آورده شده است.



شکل ۵-۲: فلوجارت ساخت نمونه های با شرایط متفاوت pH و دمای کلوخه سازی.

۲-۵ بررسی ساختاری نمونه ها

طیف پراش اشعه ایکس نمونه ها در شکل های ۳-۵ تا ۵-۳ نشان داده شده است. محل قله های براگ مطابق ساختار چارگوش^۱ (نوع- ۳۲۷) $Sr_3Ti_2O_7$ با گروه فضایی $I4/mmm$ اندیس گذاری شده است. در شکل ۳-۵ طیف نمونه های سری SA ساختار چارگوش نوع-۳۲۷ را نشان می دهد. در زوایای $2\theta = 44/28^\circ$ و $2\theta = 31/7^\circ$ و همچنین در زوایای $40/69^\circ$ و $2\theta = 29/03^\circ$ وجود ناخالصی های La_2O_3 و Sr_2MnO_4 دیده می شود. وجود این ناخالصی ها که معمولاً در مطالعه تشکیل فاز ترکیب منگنایت $LaSr_2Mn_2O_7$ مشاهده می شود توسط یانکین^۳ نیز مشاهده شده است [۱۱۶]. البته باید توجه داشت که با افزایش دمای کلوخه سازی از شدت این قله ها کاسته شده است.



شکل ۳-۵: طیف های پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های سری SA.

در شکل ۴-۵ طیف پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های سری SB نشان داده شده است. در نمونه های این سری قله های ناخالصی در نمونه های SB-۱۴۵۰ و SB-۱۳۵۰ حذف و نمونه ها تک فاز

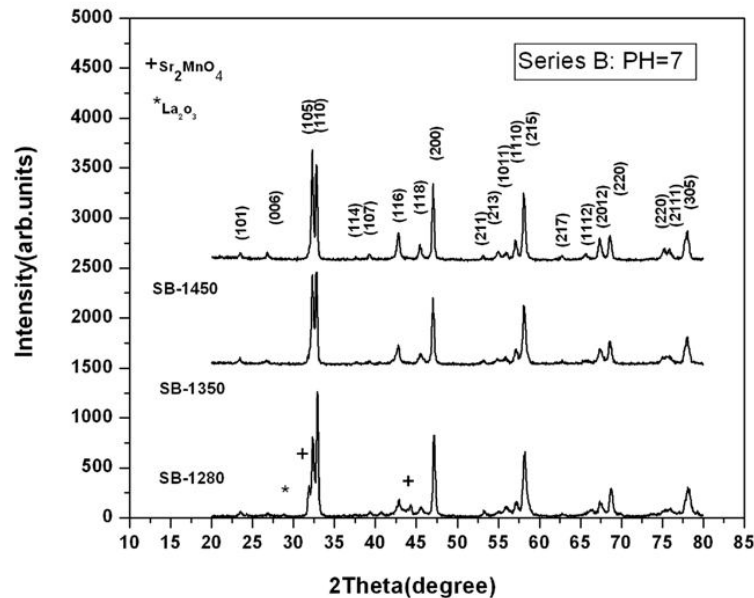
¹ Tetragonal

² 327-type

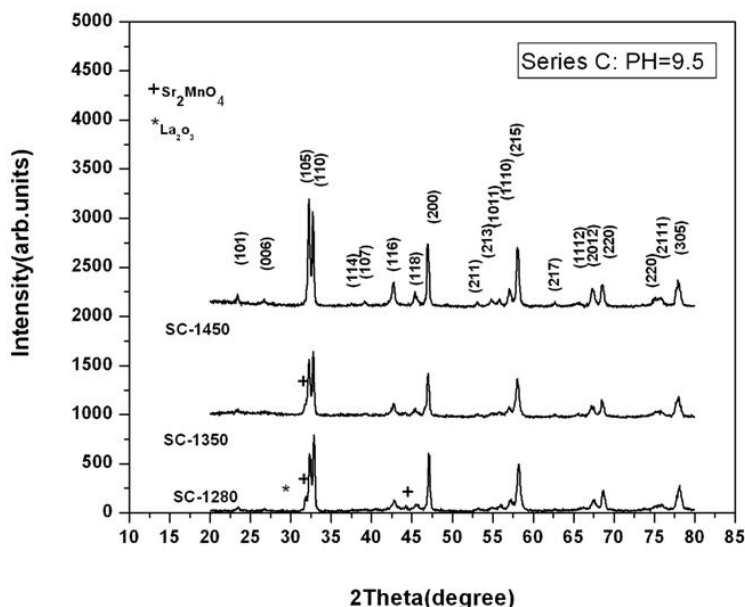
³ Yankin

می باشند. شدت قله های ناخالصی در نمونه SB-۱۲۸۰ نیز کاهش یافته، طوری که می توان این نمونه را هم خالص دانست.

همچنین شکل ۵-۵ طیف پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های سری SC را نشان می دهد. در این سری نمونه SB-۱۳۵۰ با وجود بالا بودن دمای کلوخه سازی هنوز فاز ناخالصی دارد که در شکل نشان داده شده است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که نمونه های آماده شده با شرایط سل با محیط خنثی دارای شرایط بهتری نسبت به نمونه های دیگر می باشد و محیط بازی نیز نسبت به محیط اسیدی دارای شرایط بهتری است. در مطالعه ی مشابهی که روی منگنایت $La_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ و کبالتایت $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ انجام شده است، محیط بازی از شرایط مناسبتری برای رشد برخوردار بوده و ناخالصی کمتر دیده می شود [۱۱۷ و ۱۱۸]. لذا جهت مطالعات بعدی از نمونه های سری SB استفاده شد.



شکل ۵-۴: طیف های پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه های سری SB.



شکل ۵-۵: طیف های پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های سری SC.

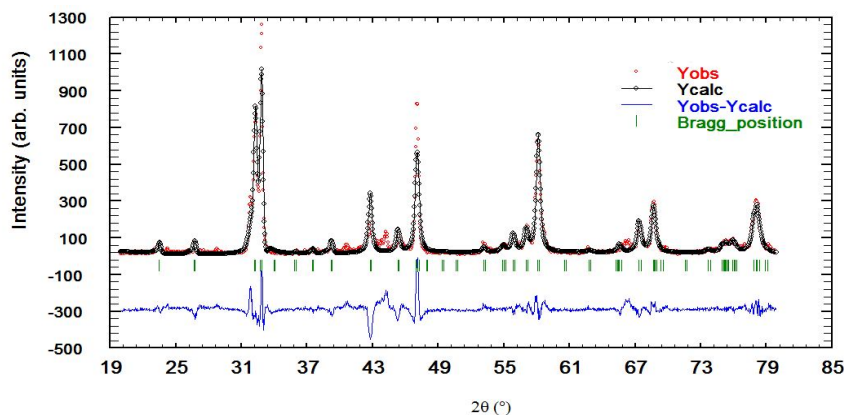
۵-۲-۱ بررسی آنالیز ریتولد نمونه ها

روشهای زیادی برای برازش داده‌ها و پیوند آنها با ساختار واقعی نمونه مطرح شده است که تحلیل ریتولد تا به امروز یکی از بهترین روش‌ها، در میان آنها شناخته شده است. حتی بهینه سازی این روش علاقه و توجه بسیاری از پژوهشگران فیزیک را به خود جلب کرده است. در ادامه به کمک نرم افزار فول پروف و تحلیل ریتولد به بررسی پراش پرتو x نمونه‌ها پرداختیم. قابل ذکر است که این نرم افزار در زبان فرترن نوشته شده است و توانایی برازش داده‌های پراش پرتو x و پراش نوترونی را دارد. این نرم افزار با استفاده از داده‌هایی که از پراش پرتو x نمونه‌ها به دست آمده است، داده‌های محاسباتی ایجاد می‌کند و به کمک آن اطلاعات زیادی از قبیل گروه فضایی، ثابتهای شبکه و حجم یاخته‌ی واحد نمونه‌ها به دست می‌آید. این تحلیل برای تمام نمونه‌ها نشان می‌دهد که نمونه‌ها، دارای ساختار بلوری چارگوش با گروه فضایی $I4/mmm$ هستند. تحلیل ریتولد برای نمونه‌ها در شکل‌های ۵-۶ تا ۵-۸ آورده شده است. در این شکلها داده‌های تجربی (Y_{Obs}) مربوط به اطلاعاتی است که از

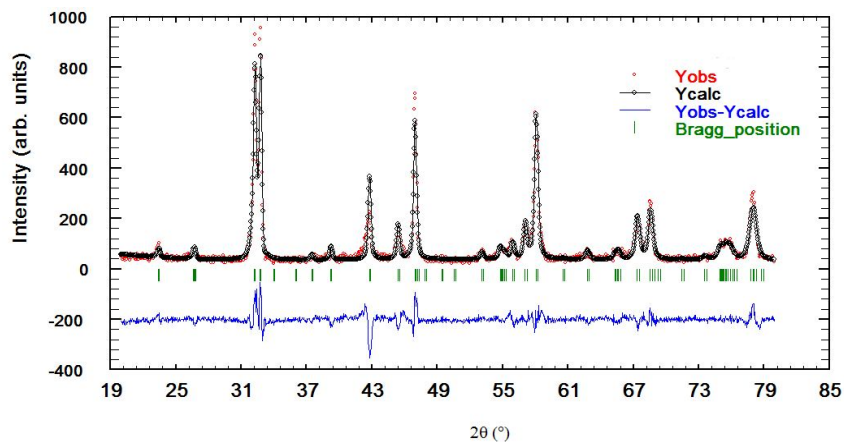
دستگاه XRD گرفته شده است، داده‌های محاسباتی (Y_{Calc}) مربوط به نرم افزار می باشد. در زیر این دو نمودار خطوط مربوط به محل قله های براگ توسط نرم افزار رسم می شود و نموداری دیگر اختلاف بین طرح پراش تجربی و محاسباتی ($Y_{Calc} - Y_{Obs}$) را نشان می دهد. نتایج حاصل از این تحلیل، شامل مقادیر ثابتهای شبکه a و c حجم یاخته واحد V و اندازه ی دانه ها در جدول ۳-۵ ذکر شده است. لازم به ذکر است که میانگین اندازه ی دانه ها نمونه‌ها توسط رابطه ی شرر، (رابطه ی ۱-۵) محاسبه شده است.

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (1-5)$$

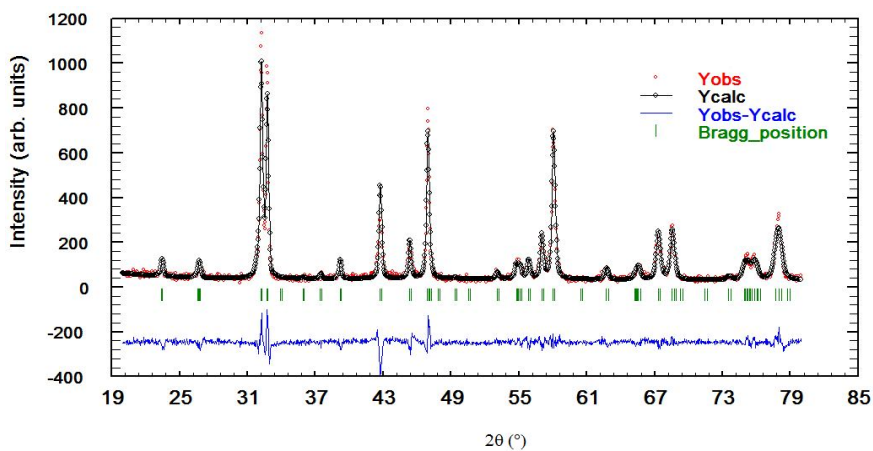
که در این رابطه λ طول موج پرتوهای تکفام اشعه ایکس ($Cu K_{\alpha}$)، با اندازه ی 1.5406 \AA ، β نصف پهنای قله ی پراش، K ثابت شرر و برابر با 0.149 اختیار شده، D اندازه ی دانه‌ها و θ زاویه ی براگ می-باشد. مقادیر به دست آمده برای ثابتهای شبکه ی مشابه گزارشهای از این ترکیب می باشد [۱۱۹-۱۲۲]. تغییرات ثابتهای شبکه ی a و حجم یاخته واحد بر حسب دمای کلوخه سازی در شکل ۵-۹ نشان داده شده است. در شکل یک افزایش نسبتاً خطی مربوط به افزایش ثابت شبکه a و حجم یاخته واحد بر اثر افزایش دمای کلوخه سازی دیده می شود. در مطالعات اثر اندازه دانه ها و دمای کلوخه سازی مربوط به منگنایت‌های معمولی و لایه ای نیز مشابه این اثر دیده می شود [۱۲۳-۱۲۴].



شکل ۵-۶: تحلیل ریتولد مربوط به نمونه ی ۱۲۸۰-SB.



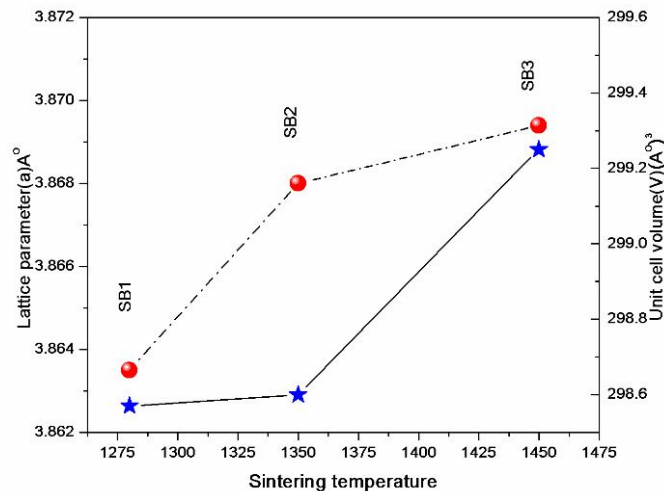
شکل ۵-۷: تحلیل ریتولد مربوط به نمونه ی SB-۱۳۵۰.



شکل ۵-۸: تحلیل ریتولد مربوط به نمونه ی SB-۱۴۵۰.

جدول ۵-۳: ثابتهای شبکه، حجم یاخته واحد و اندازه دانه ها بدست آمده از تحلیل ریتولد نمونه ها.

	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	D (nm)
SB-۱۲۸۰	۳/۸۶۳۵	۲۰/۰۰۲۸	۲۹۸/۵۷	۲۷/۵
SB-۱۳۵۰	۳/۸۶۸۰	۱۹/۹۵۸۴	۲۹۸/۶۰	۲۸/۱
SB-۱۴۵۰	۳/۸۶۹۴	۱۹/۹۸۶۸	۲۹۹/۲۵	۳۸/۱



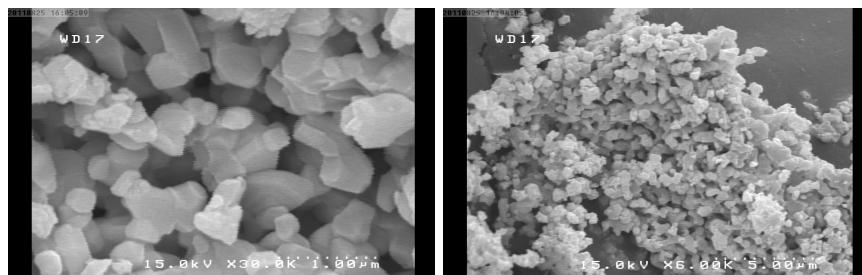
شکل ۵-۹: تغییرات ثابتهای شبکه و حجم یاخته واحد بر حسب دمای کلوخه سازی.

در نمونه های با اندازه ی دانه های کوچکتر، اثرات سطح می تواند نقش موثری داشته باشد. با کاهش دانه ها فشار سطحی روی دانه ها زیاد شده و کاهش حجم یاخته را به دنبال خواهد داشت. در نانو ذرات منگنایت $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ با اندازه های 15 nm فشار وارد بر ذره ناشی از تنشهای سطحی در آن حدود 6 Gpa برآورد شده، در حالی که در نانوذرات با اندازه بزرگتر از 100 nm این فشار به کمتر از 1 Gpa کاهش می یابد [۴۶].

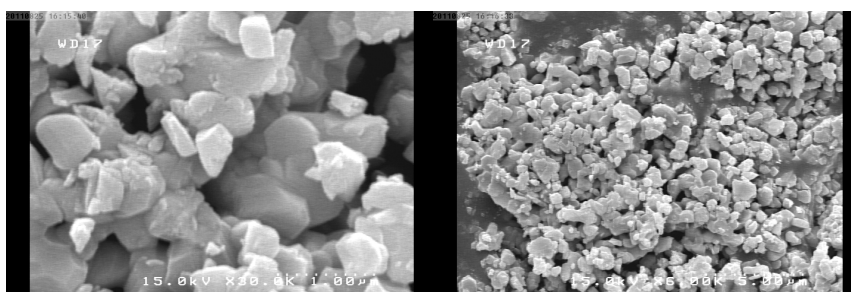
۵-۲-۲ بررسی تصاویر *SEM* نمونه ها

به منظور دستیابی به اطلاعاتی در مورد ریزساختار نمونه‌ها، مانند همگن بودن و ابعاد ذرات، جهتگیری و میزان جفت شدگی دانه‌ها و بررسی فازهای موجود، از نمونه ها عکسهای *FESEM* گرفته شد. در شکل‌های ۵-۱۰ تا ۵-۱۱ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها نشان داده شده است. همانطوریکه در شکلها دیده می شود نمونه ها از همگنی خوبی برخوردار بوده و از روی این تصاویر مقادیر اندازه ذرات حدود 200 ، 500 و 1000 نانومتر برای نمونه های SB_{0-1350} ، SB_{0-1280} و SB_{0-1450} تخمین زده شده است. مشاهده می شود که با افزایش دمای کلوخه سازی ذرات رشد کرده و اتصال بین ذرات زیاد شده و فضای خالی بین ذرات از بین رفته است. با مقایسه مقادیر بدست

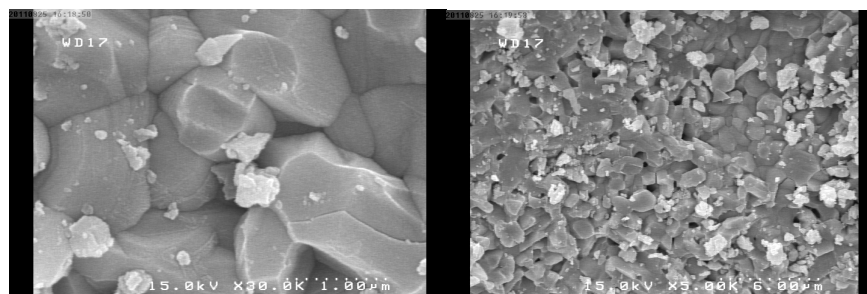
آمده برای اندازه ذرات و اندازه دانه ها (از رابطه شرر) می توان گفت که هر ذره از تعدادی دانه تشکیل شده است.



شکل ۵-۱۰: تصویر نمونه SB۰-۱۲۸۰: سمت راست مقیاس ۵ میکرون، سمت چپ مقیاس ۱ میکرون.



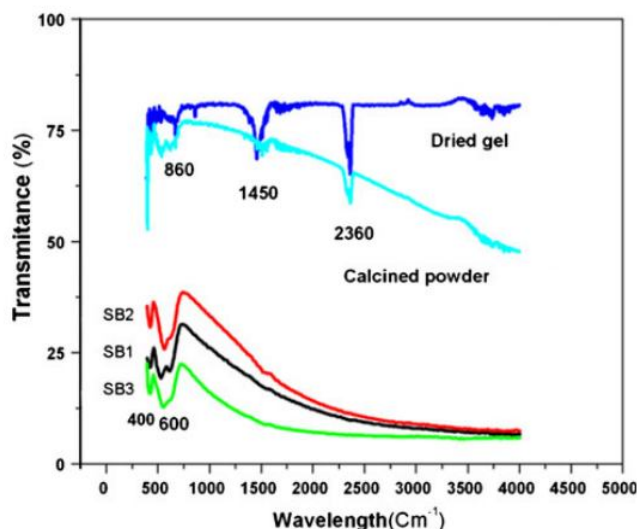
شکل ۵-۱۱: تصویر نمونه SB۰-۱۳۵۰: سمت راست مقیاس ۵ میکرون، سمت چپ مقیاس ۱ میکرون.



شکل ۵-۱۲: تصویر نمونه SB۰-۱۴۵۰: سمت راست مقیاس ۵ میکرون، سمت چپ مقیاس ۱ میکرون.

۵-۲-۳ بررسی طیف FT-IR نمونه ها

به منظور دستیابی به اطلاعات نوع پیوندهای موجود در ترکیبات شیمیایی می توان از داده های به دست آمده از طیف FT-IR استفاده کرد. این طیف که به صورت یک منحنی است چگونگی جذب انرژی توسط نمونه را در طول موجهای مختلف نشان می دهد و با توجه به مقدار جذب نوع پیوندها مشخص می شود. شکل ۵-۱۳ طیف FT-IR نمونه ها همراه با پودر پس از مرحله تکلیس و ژل خشک شده را نشان می دهد.



شکل ۵-۱۳: طیف *FT-IR* مربوط به پودر حاصل از خشک کردن ژل و پودر پس از مرحله ی تکلیس و نمونه ها.

در طیف مربوط به ژل خشک شده، قله هایی در طول موجهای ۸۶۰، ۱۴۵۰، ۲۳۶۰ و ۶۷۰ بر سانتی

متر دیده می شود. دو قله در 860 cm^{-1} و 1450 cm^{-1} مربوط به ترکیب $SrCo_3$ می باشد.

قله 670 cm^{-1} نیز مربوط به آب موجود در نمونه ها یا بخار آب موجود می باشد. با کلسینه کردن

پودر از شدت قله های اشاره شده کاسته شده است. در طیف نمونه ها قله هایی در محل 400 cm^{-1} و

600 cm^{-1} مشاهده می شود. ترکیب MnO_6 در ساختار پروسکایت دارای ۶ مد نوسانی است که ۲ مد

آن فعال است (شکل ۵-۱۴). این نوسانات مربوط به نوسان پیوند $Mn-O-Mn$ می شود. مد ν_3 که در

محل 600 cm^{-1} ظاهر می شود مربوط به مد کششی است در حالی که مد ν_4 مد خمشی مربوط به این

ساختار می باشد [۹۶ و ۱۲۵-۱۲۷]. هر دو قله ی اشاره شده در نمونه ها ظاهر شده است که این

گواهی بر تشکیل درست پیوند های موجود در ترکیب منگنایت $LaSr_2Mn_2O_7$ است. البته باید اشاره

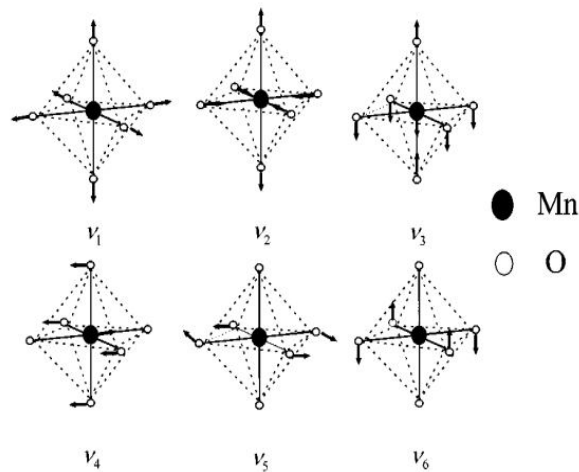
کرد که در محل قله 600 cm^{-1} جابه جایی و جداسدگی دیده می شود. همانطوریکه در گزارش ژانگ^۱ و

همکارانش ذکر شده است این موضوع می تواند به برهم کنش فونونها با شبکه مربوط شود که این

موضوع می تواند واپیچش ساختار چارگوش ترکیب را به همراه داشته باشد [۱۲۸]. در ترکیب

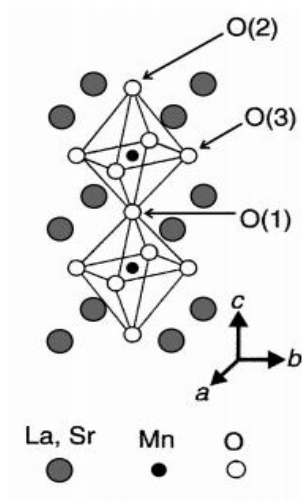
¹ Zhang

منگنایتهای لایه ای پیوندهای $Mn-O1$ ، $Mn-O2$ و $Mn-O3$ وجود دارد که در شکل ۵-۱۵ نشان داده شده است. در تک بلور منگنایت $LaSr_2Mn_2O_7$ طول پیوند هر سه پیوند برابر با $1/94 \text{ \AA}$ است [۶۸]. به نظر می رسد که در ترکیبات بس بلوری همانطوریکه در مقالات مربوط به این ترکیب اشاره شده است [۱۱۹ و ۱۲۳]، مقادیر طول پیوند مربوط به $Mn-O$ متفاوت باشد. این تفاوت به خصوص در پیوند $Mn-O_2$ که مربوط به پیوند ایجاد شده منگنز با اکسیژن در خارج صفحه می باشد، مشاهده می شود. مطالعه ی ابتدا به ساکن خواص فونونها در منگنایت دو لایه ای $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ نیز وجود مدهای مختلف فونونی که در مد کششی دیده می شود، ثابت کرده است [۱۲۹]. بنابراین به نظر می رسد وجود جداشدگی در طیف $FT-IR$ نمونه ها می تواند مربوط به واپیچیدگی ساختار چارگوش منگنایت باشد که در نمونه $SB-1450$ این واپیچش کمتر دیده می شود.



شکل ۵-۱۴: ۶ مد نوسانی مربوط به هشت وجهی MnO_6 [۱۲۵].

این موضوع می تواند به بهتر بودن ویژگیهای بلوری نمونه با دمای بالاتر کلوخه سازی مربوط باشد، که در طیف پرتو ایکس مربوط به این نمونه ها هم به آن اشاره شد.



شکل ۵-۱۵: نموداری شماتیک از پیوندهای موجود در منگنایت دو لایه ای [۶۸].

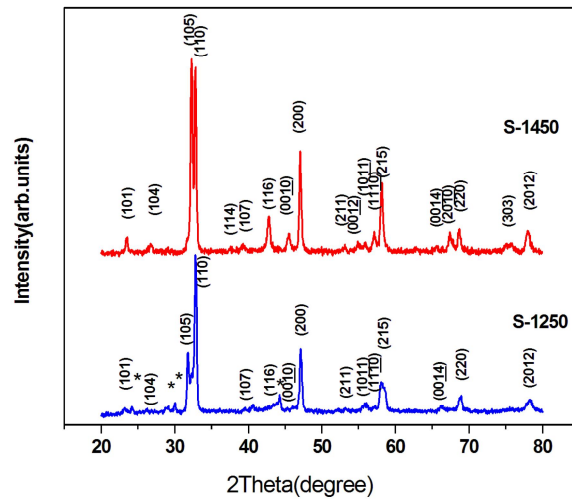
۵-۲-۴ ساخت نمونه های با شرایط رشد متفاوت (سری S).

از بخش قبل مشاهده شد که برای دستیابی به نمونه های با کیفیت بلوری مناسب، بهتر است که محلول نهایی حاصل از مرحله ساخت سل را در $pH=7$ آماده کرد. همچنین کمترین دمای تشکیل فاز نمونه ها حدود 1280 درجه سانتی گراد می باشد. از شکل ۵-۱۰ می توان به کمترین اندازه ذرات قابل دسترسی در ساخت این نمونه ها (200 nm) پی برد. جهت دستیابی به ذرات با اندازه های کوچکتر، شرایط دمایی مراحل تکلیس و کلوخه سازی تغییر داده شد. مقداری از پودر حاصل از مرحله خشک کردن ژل ($pH=7$) را در دمای 1200 درجه سانتی گراد به مدت 10 ساعت گذاشته (مرحله تکلیس) و سپس پودر سیاه رنگ حاصل در دماهای 1450 و 1250 درجه سانتی گراد به مدت 6 ساعت کلوخه سازی شدند. در ادامه این نمونه ها را با $S1250$ و $S1450$ نشانه گذاری کرده ایم.

۵-۲-۴-۱ بررسی ساختاری نمونه ها (سری S).

طیف پراش پرتو ایکس نمونه های سری S در شکل ۵-۱۶ نشان داده شد است. آنالیز داده های XRD نشان داد که نمونه ها دارای ساختار چارگوش نوع - 327 با گروه فضایی $I4/mmm$ هستند. تعدادی قله ناخالصی که با علامت ستاره مشخص شده است در این طیف برای نمونه ی $S1250$ وجود دارد اما ساختار اصلی نمونه تشکیل شده است. با افزایش دمای کلوخه سازی این قله ها حذف شده

اند. ثابتهای شبکه از آنالیز ریتولد استخراج و در جدول ۴-۴ آورده شده است. در این جدول اندازه بلورکها از رابطه شرر (۳-۴) بدست آمده است. مشاهده می شود که اندازه دانه ها با افزایش دمای بازیخت افزایش یافته است.



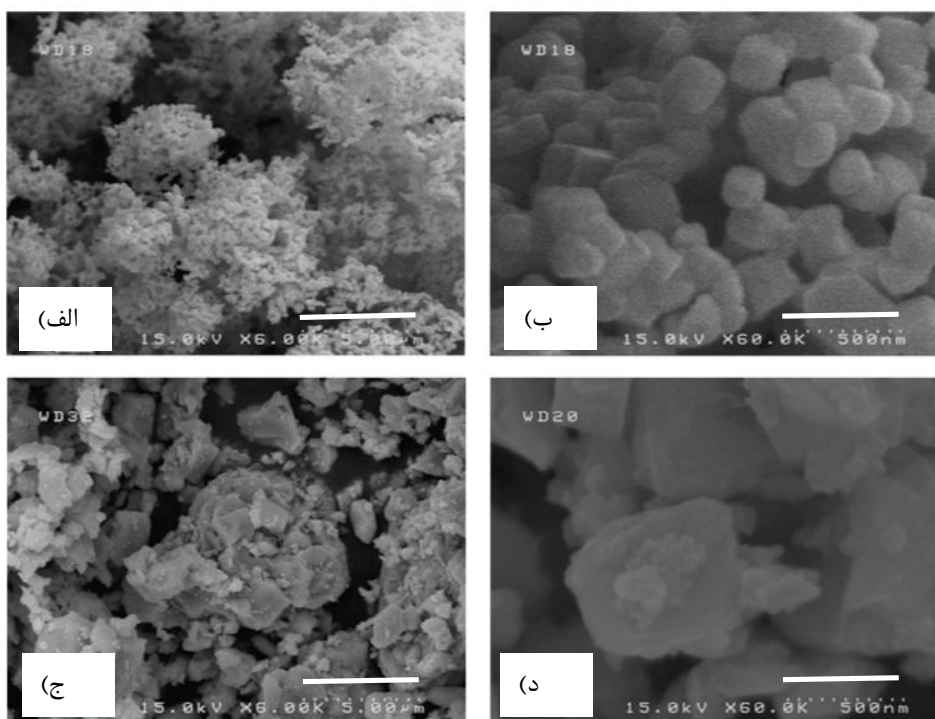
شکل ۵-۱۶: طیف *XRD* مربوط به نمونه‌های S۱۲۵۰ و S۱۴۵۰.

جدول ۴-۵: ثابتهای شبکه و اندازه بلورکها مربوط به نمونه‌های سری S

	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	D (nm)
S۱۲۵۰	۳/۸۲	۲۰/۲۷	۲۹۵/۷۸	۲۱/۴
S۱۴۵۰	۳/۸۶	۱۹/۹۴	۲۹۷/۰۹	۳۴/۳

۵-۲-۴-۲ بررسی تصاویر *SEM* نمونه‌ها

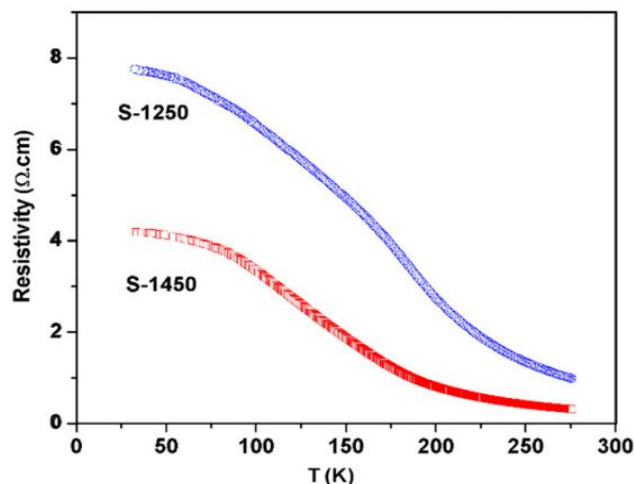
تصاویر *FESEM* مربوط به نمونه‌های S۱۲۵۰ و S۱۴۵۰ در شکل ۵-۱۷ آورده شده است. تصاویر نشان می‌دهد که اندازه ذرات نمونه‌ها حدود ۱۵۰ و ۱۰۰۰ نانومتر به ترتیب برای نمونه S۱۲۵۰ و S۱۴۵۰ است. بنابراین به نظر می‌رسد که اگر چه با کاهش دما یا زمان مرحله کلوخه سازی می‌توان به اندازه ذرات کوچکتری دست یافت. اما جهت تشکیل فاز این ترکیب نمی‌توان از دمای کمتر از ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد استفاده کرد.



شکل ۵-۱۷: تصاویر *FESEM* مربوط به نمونه‌های الف و ب (S1250، ج و د) S1450. در سمت راست شکل مقیاس ۵۰۰ نانومتر و در سمت چپ مقیاس ۵ میکرون می باشد.

۵-۲-۵ بررسی نتایج تجربی اندازه گیری مقاومت الکتریکی نمونه ها

به منظور مطالعه ی اثرات اندازه ی ذرات نمونه ها روی ویژگیهای الکتریکی آنها، نمونه های S1250 و S1450 انتخاب شد. اندازه گیری مقاومت الکتریکی در دماهای زیر دمای محیط انجام گرفت که نتایج در شکل ۵-۱۸ نشان داده شده است.



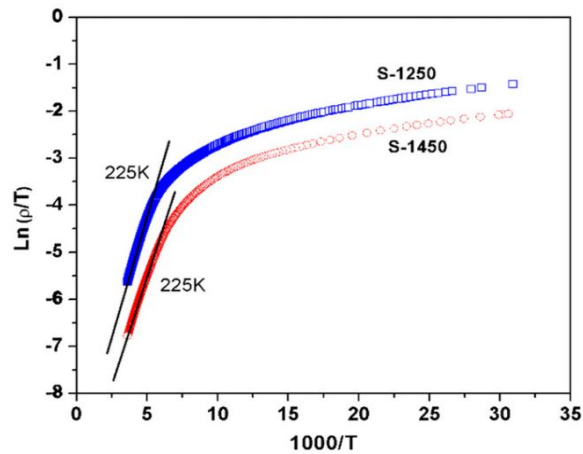
شکل ۵-۱۸: مقاومت ویژه ی نمونه های S۱۲۵۰ و S۱۴۵۰ بر حسب تابعی از دما.

همانطوریکه در شکل ۵-۱۸ مشاهده می شود رفتار مقاومت برای نمونه ها شبیه رفتار نیم رساناها می باشد. همچنین با افزایش اندازه ی ذرات در نمونه S۱۴۵۰ مقاومت ویژه کاهش یافته است. همانطوریکه در فصل اول به آن اشاره شده است، می توان این کاهش را به کاهش تعداد مرز دانه ها و اتصال مناسب بین دانه ای نسبت داد. به یک بیان دیگر همانطوریکه در مقالات درباره سازوکار هدایت در بس بلورها اشاره شده است [۱۳۰-۱۳۲]، دو نوع کانال هدایت برای الکترونها متحرک در جامد وجود دارد، یک کانال مربوط به هدایت بین دانه هاست و دیگری میان دانه ها. چگالی مرز دانه ها سهم عمده ای در کانال هدایت بین دانه ای دارند و همانطوریکه در شکل مشخص است با افزایش اندازه دانه ها و کاهش چگالی مرزدانه ها، هدایت بهتر می شود. در ادامه داده های تجربی به دست آمده از شکل ۵-۱۸ را با مدل های ترابرد پولارونی که در بخش ۳-۲-۱ به آنها پرداخته شده ، برازش داده شده و مدل مناسبی برای توصیف ترابرد الکترونی پیشنهاد شده است. همچنین اثر اندازه ذرات روی پارامترهای موثر در مدل های مورد بررسی، مطالعه شده است.

۵-۲-۱-۵ بررسی در بازه ی دمایی $T > \theta_D/2$

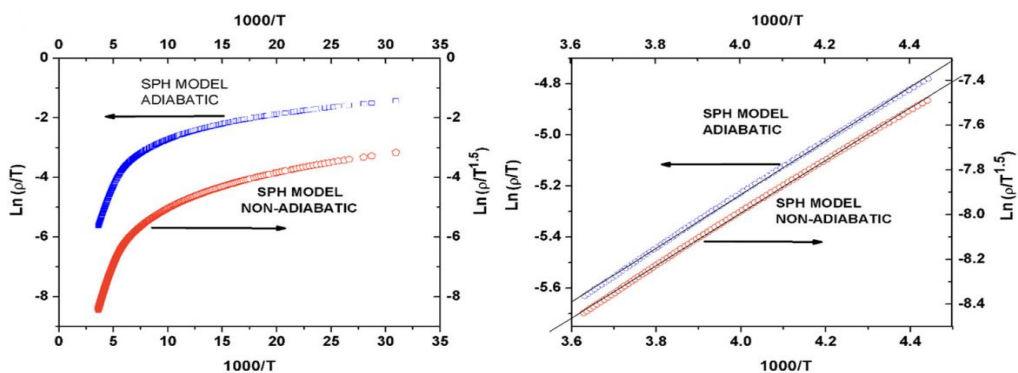
همانطوریکه اشاره شد، سازوکار ترابرد الکترونها در منگنیتها در دمای بالا با مدل پولارونی توصیف می شود که از معادلات ۳-۳ تا ۳-۶ می توان استفاده کرد.

در ابتدای کار باید برآوردی از دمای دبای برای نمونه ها داشته باشیم. لذا نمودار $Ln\rho/T$ بر حسب $1000/T$ را رسم کرده (شکل ۵-۱۹) و از ناحیه ای که نمودار از رفتار خطی خارج می شود می توان $\theta_D/2$ را برآورد کرد [۱۳۳ و ۱۷۹]. برای هر دو نمونه مقدار θ_D حدود ۴۵۰ کلوین به دست آمد. تخمین زده شده به مقداری که توسط چن^۱ گزارش شده است (430 K) نزدیک است [۱۳۴].



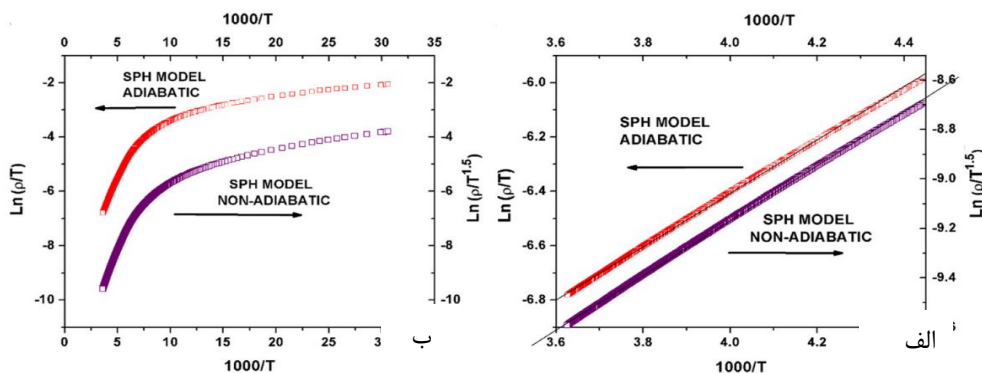
شکل ۵-۱۹: نمودار $Ln\rho/T$ بر حسب $1000/T$ برای نمونه های S-۱۲۵۰ و S-۱۴۵۰.

به منظور تشخیص نوع ترابرد در دستگاه پولارونی، داده های اندازه گیری بالای دمای ۲۲۵ کلوین انتخاب شد، و با مدل SPH بی دررو و دررو برازش داده شد. شکل ۵-۲۰ و ۵-۲۱ برازش داده های اندازه گیری مقاومت الکتریکی نمونه های S-۱۲۵۰ و S-۱۴۵۰ را با این دو مدل نشان می دهد.



شکل ۵-۲۰: نمودار $Ln\rho/T$ و $Ln\rho/T^{1/5}$ بر حسب $1000/T$ برای نمونه S-۱۲۵۰ (الف) در بازه دمایی بالای ۲۲۵ کلوین (ب) در کل بازه دمایی اندازه گیری.

¹ Chen



شکل ۵-۲۱: نمودار $Ln p/T$ و $Ln p/T^{1/5}$ بر حسب $1000/T$ برای نمونه S-۱۴۵۰ (الف) در بازه دمایی بالای ۲۲۵

کلوین (ب) در کل بازه دمایی اندازه گیری .

نتایج حاصل از برازش داده ها با مدل SPH دررو و بی دررو در جدول ۴-۵ جمع آوری شده است. پارامتر R^2 در جدول ۴-۵ شاخصی آماری می باشد که تطابق مدل با داده های تجربی را نشان می دهد. این عدد برای هر دو نمونه و با هر دو مدل بسیار به عدد ۱ نزدیک است و تفاوت قابل توجهی در این مقدار دیده نمی شود.

جدول ۵-۵: نتایج برازش داده های تجربی در دمای بالای ۲۲۵ کلوین با مدل پلارونی دررو و بی دررو.

نمونه	SPH بی دررو			SPH دررو		
	R^2	ρ_a $\Omega.cm.K^{-1}$	E_a (meV)	R^2	ρ_β $\Omega.cm.K^{-3/2}$	E_a (meV)
S1250	۰/۹۹۹۷۳	$7/97 \times 10^{-5}$	۹۰/۵۷	۰/۹۹۹۵۰	$3/06 \times 10^{-6}$	۱۰۱
S1450	۰/۹۹۹۵۴	$3/24 \times 10^{-5}$	۸۶/۶۴	۰/۹۹۹۵۲	$1/24 \times 10^{-6}$	۹۵

بنابراین نمی توان در مورد نوع دررو یا بی دررو بودن ترابرد سیستم نظری داد. لذا از شرط های

هولشتاین که در بخش ۳-۲-۱ به آن اشاره شد، استفاده می کنیم.

نتایج محاسبه J و ϕ در جدول ۵-۶ آورده شده است. باید اشاره شود که در محاسبه این پارمتر ها

از رابطه $hv_{ph}=k_B\theta_D$ و با مقدار $\nu_{ph}=10^{13}Hz$ استفاده شده است. در این جدول دیده می شود که

شرط های $\phi > J$ و $J < E_d/3$ برای نمونه ها برقرار است. این بدان معناست که ترابرد الکترونی در نمونه

ها با مدل پلارونی به صورت بی دررو قابل توصیف است.

¹ Goodness of fitting

در مدل SPH بی دررو مقادیر به دست آمده برای نمونه های با اندازه دانه های متفاوت نشان می دهد که با کاهش اندازه دانه ها مقدار انرژی فعال سازی، E_a و مقدار مقاومت باقیمانده، ρ_α افزایش یافته است. این موضوع با افزایش احتمال پرش الکترونها در اثر بهتر شدن اتصالات بین دانه ای و کاهش نقایص بلوری روی سطح مرز دانه ها توجیه می شود. مقدار انرژی فعال سازی پارامتری است که به شرایط رشد نمونه ها نیز بستگی دارد، به عنوان مثال برای نمونه ی تک بلور $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ مقدار $8.93 eV$ و همچنین برای منگنایت $LaSr_2Mn_2O_7$ که با روش حالت جامد ساخته شده اند، مقادیر متفاوت $42, 138, 17$ در این بازه دمایی گزارش شده است [۱۲۰-۱۲۱ و ۱۳۵-۱۳۶]. محاسبات مفید دیگری هم مرتبط با ترابرد پلارونها وجود دارد که در ادامه به آن می پردازیم.

جدول ۵-۶: نتایج محاسبه پارامترهای مربوط به شرط هولشتاین و پارامترهای $\gamma_p, \exp(\gamma_p)$.

نمونه	ϕ (meV)	J (meV)	$E_a/3$ (meV)	γ_p	$\exp(\gamma_p)$
S1250	23	25	33	4/35	77
S1450	22	25	31	4/13	62

γ_p پارامتری است که میزان برهم کنش پلارونها را با فونونهای شبکه ای نشان می دهد. این مقدار

از رابطه ۵-۲ بدست می آید [۷۸]:

$$\gamma_p = \frac{2E_a}{h\nu_{ph}} \quad (2-5)$$

همچنین m جرم پلارون و m^* جرم موثر پلارون در شبکه با رابطه زیر به هم مربوط هستند:

$$m_p = \left(\frac{h^2}{8\pi^2 J a_p}\right) \exp(\gamma_p) = m^* \exp(\gamma_p) \quad (3-5)$$

مقادیر γ_p و $m_p/m^* = \exp(\gamma_p)$ در جدول ۵-۶ ذکر شده است. معمولاً مقدار γ_p ی بزرگتر از ۴

معیاری برای توصیف برهم کنشهای قوی بین فونون- الکترون است که در نمونه های مورد بررسی

دید می شود. البته باید اشاره شود که در محاسبات مربوط به نمونه های منگنایت معمولی این

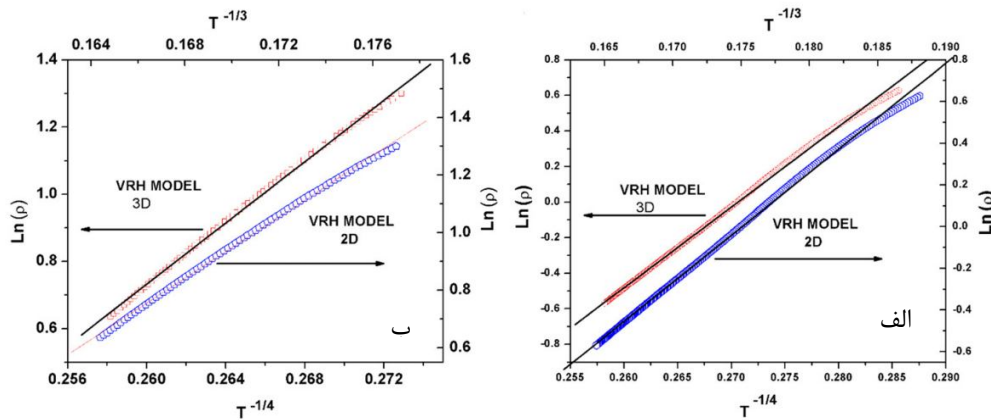
مقادیر به مراتب از اعداد به دست آمده در این ترکیبات بزرگتر گزارش شده است [۱۳۷ و ۷۹]. این

مطلب نشان می دهد که به دلیل ساختار خاص منگنایت های لایه ای به نظر می رسد که برهم کنش بسیار قوی بین فونون ها و الکترونها نسبت به منگنایتهای معمولی وجود ندارد.

۲-۵-۲-۵ بررسی در بازه ی دمایی $T < \theta_D/2$

مدل پرش با برد متغیر مات (VRH) مدلی است که جهت توصیف رفتار تراپرد الکترونها در این بازه ی دمایی بکار می رود [۸۰]. در معادله ۹-۳ مقدار $d=2$ و $d=3$ را در نظر گرفتیم تا بتوانیم نوع پرش $2D$ یا $3D$ در این مدل را تشخیص دهیم.

داده های به دست آمده از اندازه گیری مقاومت الکتریکی برای نمونه های $S-1250$ و $S-1450$ به ترتیب در بازه ی دمایی $175 K < T < 225 K$ و $150 K < T < 225 K$ انتخاب شد و با معادله ی ۹-۳ برازش داده شد. شکل ۲۲-۵ نمودار برازش داده های تجربی با مدل $VRH(2D, 3D)$ برای این دو نمونه را نشان می دهد.



شکل ۲۲-۵: نمودار $Ln\rho$ بر حسب $T^{-1/3}$ و $T^{-1/4}$ (الف) برای نمونه $S-1450$ (ب) برای نمونه $S-1250$.

نتایج برازش داده های تجربی با مدل $3D-VRH$ و $2D-VRH$ در جدول ۷-۵ جمع آوری شده است. با توجه به تطابق بهتر مقدار R^2 می توان نتیجه گرفت که مدل $3D-VRH$ رفتار تراپرد الکتریکی در این بازه دمایی را بهتر توصیف می کند. لذا محاسبه مقدار $N(E_F)$ که مربوط به چگالی الکترونها می شود و با فرض $10^{-1} \approx \xi$ [۱۲۲ و ۱۴۲] منجر به مقدار $2/0.4 \times 10^{22} eV^{-1} Cm^{-1}$ و $10^{22} eV^{-1} Cm^{-1}$

۲/۱۱ به ترتیب برای نمونه های $S-1250$ و $S-1450$ خواهد شد. این مقادیر و مقدار T_0 در جدول

۷-۵ در تطابق با اعداد گزارش شده از نمونه های منگنیت دولایه ای است. [۱۲۲، ۱۴۰-۱۴۲].

جدول ۷-۵: نتایج محاسبه برازش داده های تجربی با مدل های $3D-VRH$ و $2D-VRH$.

$3-D VRH$				
	ناحیه دمایی	R^2	$\rho_0 (\Omega)$	$T_0 (K)$
$S-1250$	$175 K < T < 225 K$	۰/۹۹۸۷	$1/47 \times 10^{-5}$	$4/33 \times 10^{+5}$
$S-1450$	$150 K < T < 225 K$	۰/۹۹۸۹	$4/68 \times 10^{-6}$	$4/23 \times 10^{+6}$
$2-D VRH$				
	ناحیه دمایی	R^2	$\rho_0 (\Omega)$	$T_0 (K)$
$S-1250$	$175 K < T < 225 K$	۰/۹۹۸۵	$3/00 \times 10^{-4}$	$1/39 \times 10^{+5}$
$S-1450$	$150 K < T < 225 K$	۰/۹۹۸۷	$1/0 \times 10^{-4}$	$1/45 \times 10^{+6}$

همانطوریکه در بخش ۱-۳-۲ اشاره شد، کاهش اندازه دانه ها، اثرات مرز دانه ها را بیشتر کرده و نهایتاً سهم اتصالات بین دانه ای در کانال هدایت بیشتر شده و مقاومت نمونه را بالا می برد. همچنین با ذکر این نکته که مقدار $N(E_F)$ با هدایت الکتریکی به صورت مستقیم در ارتباط است و افزایش چگالی حاملها باعث افزایش هدایت الکتریکی می شود می توان مشاهده کرد که در نمونه $S-1450$ این پارامتر افزایش یافته است.

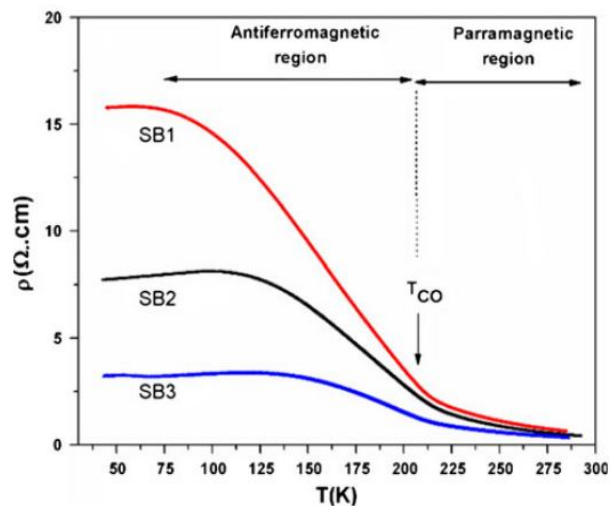
۳-۵ تشخیص دمای نظم بار نمونه ها

همانطوریکه در بخش ۱-۳-۴ در مورد منگنیت های نظم بار اشاره شد، یکی از راه های تشخیص نظم بار اندازه گیری مقاومت الکتریکی در دماهای مختلف می باشد. در دمای نظم بار به دلیل جایگزیده شدن بارها، مقاومت الکتریکی افزایش می یابد. جهت تأیید وجود نظم بار در این ترکیب مقاومت ویژه ی الکتریکی نمونه های سری SB بر حسب تابعی از دما از روش چهار میله ای اندازه گیری شد که در شکل ۵-۲۳ نشان داده شده است. به نظر می رسد که قله ی پهن حول و حوش دمای $140 K$ که در نمونه $SB1450$ دیده می شود، با کاهش اندازه ذرات به دماهای پایین جابجا شده است. همانطوریکه اشاره شد، مدل پلارونی ترا برد الکترونها را برای این نمونه ها توصیف می کند.

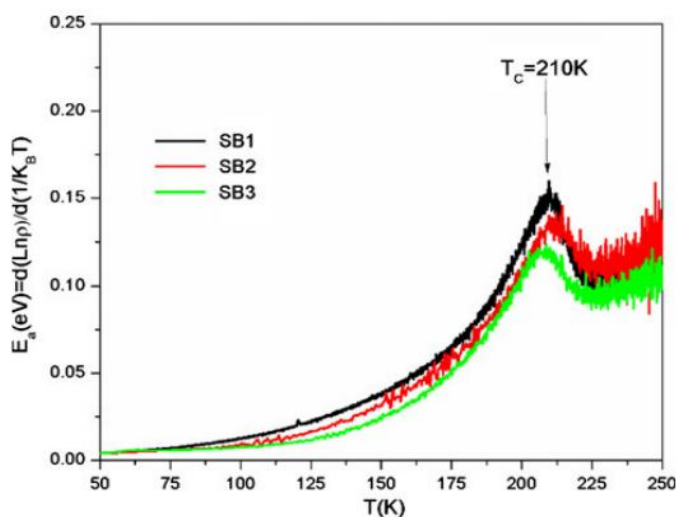
در واقع باید اشاره شود که مطالعات تجربی در مورد منگنایت $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ وجود پلارونها را در این ترکیبات اثبات کرده است [۱۳۸ و ۱۳۹]. به منظور محاسبه ی انرژی فعال سازی و بررسی اثر کاهش اندازه دانه ها روی این پارامتر با یک محاسبه ریاضی ساده می توان معادله ۴-۵ را از طریق معادله ۳-۳ بدست آورد.

$$E_a = d (Ln\rho) / d (1/K_B T) \quad (4-5)$$

از داده های تجربی به دست آمده از شکل ۲۳-۵ می توان استفاده کرد و با کمک معادله ی ۴-۵ نمودار انرژی فعال سازی را بر حسب دما به دست آورد. این نمودار در شکل ۲۴-۵ رسم شده است.



۲۳-۵: نمودار مقاومت ویژه الکتریکی بر حسب دما برای نمونه های سری SB. $SB3) S-1450, SB2) S-1350, SB1) S-1280$



۵-۲۴: نمودار انرژی فعال سازی بر حسب دما برای نمونه های سری SB
 SB3)S-۱۴۵۰، SB2)S- ۱۳۵۰، SB1)S-۱۲۸۰

همانطوریکه در فصل سوم اشاره شد، در منگنیت هایی که دارای یونهای Mn^{4+} و Mn^{3+} برابر هستند و به منگنیت های نیم آلاش^۱ موسومند، در دماهای بالا این یونها در حالتی کاتوره ای در شبکه بلوری توزیع شده اند. با کاهش دما، برهم کنش های کولونی موجود بین این یونها باعث می شود که ساختاری منظم از بارها شکل بگیرد و اثر نظم بار بوجود بیاید. در این وضعیت الکترونها متحرک روی یونهای خاصی جایگزیده می شوند و شبکه منظمی از بارها در ساختار شبکه بوجود می آید. لذا در دمای نظم بار جایگزیده شدن حاملهای بار به وجود آمده و این همراه با تغییر مقاومت الکتریکی در ماده خواهد بود. لذا در این دما مقدار انرژی فعال سازی الکترون جهت ترابرد بیشترین مقدار خود را دارد. منگنیت $LaSr_2Mn_2O_7$ منگنیتی دارای این شرایط می باشد، و دمای نظم بار برای این سیستم توسط آزمایشهای تجربی بر پایه پراکندگی نوترونی و اندازه گیری الکتریکی مقدار ۲۱۰-۲۲۰ کلوین گزارش شده است. همانطوریکه در شکل ۵-۲۴ ملاحظه می شود در دمای ۲۱۰ کلوین که دمای نظم بار این ترکیب می باشد، قلّه ای دیده می شود که در آن انرژی فعال سازی بیشترین مقدار خود را دارد.

^۱ Half Doped

۴-۵ بررسی خواص مغناطیسی نمونه ها

به منظور درک رفتار مغناطیسی نمونه های با اندازه های ذرات متفاوت، اندازه گیری پذیرفتاری متناوب و مستقیم روی نمونه ها انجام شد. از روی این اندازه گیری ها می توان دمای گذار مغناطیسی و اثرات کاهش اندازه دانه ها روی اندازه مغناطش و تأثیر آن روی دمای گذار مغناطیسی را بررسی کرد.

۴-۵-۱ اندازه گیری مغناطش

برای اندازه گیری مغناطش بر حسب دما و مغناطش بر حسب میدان اعمالی، از دستگاه اسکوئید استفاده شده است. اساس کار این دستگاه بر اساس تداخل سنج کوانتومی در اتصالات جوزفسون در ابررساناها است. در این دستگاه از حسگرهای ابررسانا برای اندازه گیری و از سیم پیچ های ابررسانا برای تولید میدان مغناطیسی استفاده می شود. ابررساناهای مورد استفاده دمای گذار پایینی دارند و نیاز به سردسازی دارند تا بتوانند کار کنند. معمولاً از نیتروژن مایع تا دمای ۷۷ کلوین و از هلیوم مایع که بسیار گرانتتر است در دمای زیر ۷۷ تا ۴ کلوین استفاده می شود. وجود هلیوم مایع برای تولید میدان های قوی ضروری است. زیرا جریان بحرانی سیم پیچ های ابررسانا در دماهای پایین قابل ملاحظه است. حساسیت این دستگاه فوق العاده بالاست. در این رساله از دستگاه اسکوئید مدل *MPMS-XL* ساخت شرکت *Quantum Design* استفاده شده است. به کمک این دستگاه می توان مغناطش نمونه ها را از دمای ۴ کلوین تا ۴۰۰ کلوین با دقت ۰/۰۱ کلوین اندازه گیری کرد. همچنین در این دستگاه می توان میدان مغناطیسی تا ۵ تسلا را با دقت ۱ اورستد به نمونه در زمان اندازه گیری اعمال کرد. شکل ۴-۵ تصویر از این دستگاه را نشان می دهد.



شکل ۵-۲۵: نمایی از دستگاه اسکوئید آزمایشگاه دانشگاه براک کشور کانادا.

نمونه های سری *SB* به اندازه های بسیار کوچک برش داده شد و در محل نگهدارنده ی نمونه که مثل یک نی نوشابه می باشد با روش خاصی جاسازی شد. در زمان استفاده از دستگاه اسکوئید توجه به نکات زیر الزامی می باشد.

- باید توجه داشت که گذاشتن نمونه در دمای اتاق انجام شود.

- نرخ گرم و سرد کردن در مدهای *FC* و *ZFC* بسیار مهم بوده و به شرایط اندازه گیری نمونه ها وابسته است.

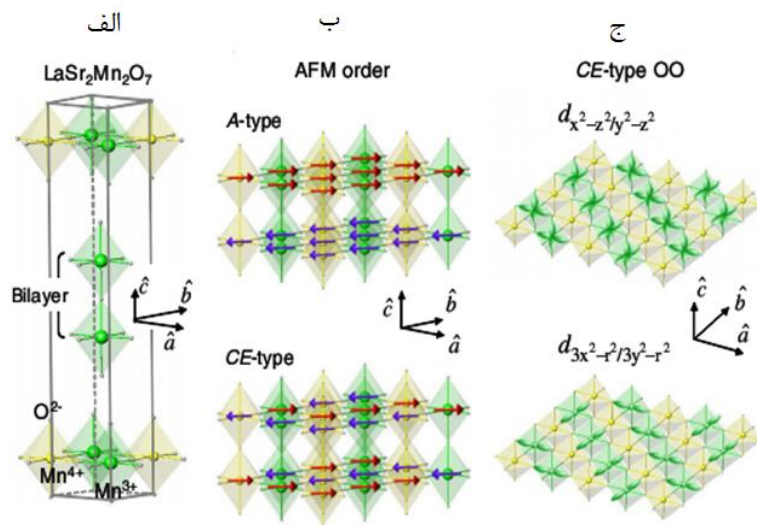
- اندازه ی نمونه ها بسیار بزرگ و با طول زیاد برش داده نشود.

- در زمان گذاشتن نمونه نهایت دقت در تمیزی نمونه و جایگاه آن در نگهدارنده نمونه انجام شود. چون دستگاه اسکوئید بسیار حساس بوده و خواص مغناطیسی مواد دیگر همراه با نمونه را نیز نشان می دهد.

- در اندازه گیری هایی که به میدانهای کوچک نیاز هست حتماً در ابتدا دستگاه کالیبره شود، چون اثر پسماند در ابررسانا باید حذف شود.

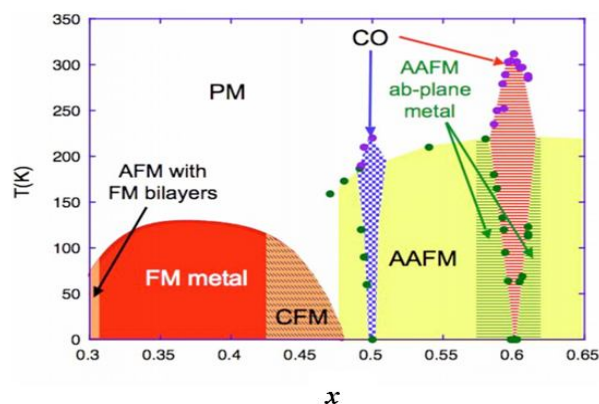
در شکل ۵-۲۶ نمایی از ترکیب $LaSr_2Mn_2O_7$ و وضعیت های مختلف شکل گیری نظم های مغناطیسی نشان داده شده است. این ترکیب در گروه دسته منگنایت های لایه ای از ویژگی های جالبی برخوردار است. به جهت وجود تعداد یکسان یونها Mn^{3+} و Mn^{4+} ، کوچکترین تفاوت در درصد عناصر (استوکیومتری) ویژگی های این ترکیب را تحت الشعاع قرار می دهد. در منگنایت های معمولی نیم

آلایش طبق نظر گودیناف معمولاً بارهای Mn^{4+} و Mn^{3+} در ترکیب با حالت نظم بار CE -Type مشاهده می شوند (شکل ۵-۲۶ ج).



شکل ۵-۲۶: الف) نمایی از سلول واحد منگنیت لایه ای $LaSr_2Mn_2O_7$ (الف)؛ ب) امکان تشکیل فاز پادرومغناطیس با دو حالت CE -Type و A -Type (ب)؛ ج) نمایی از انواع نظم اربیتال نوع CE [۱۴۳].

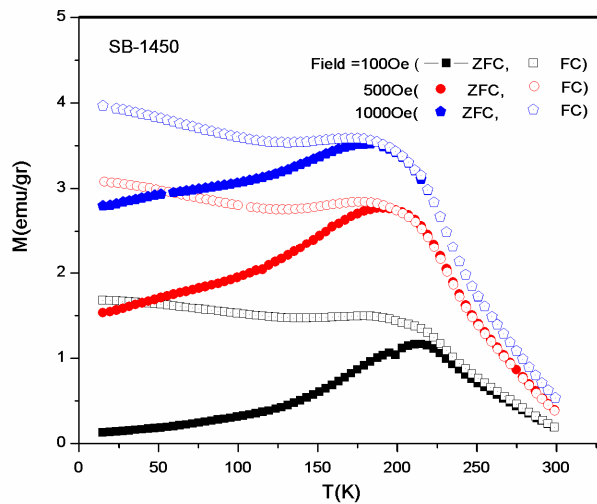
مشاهدات تجربی نشان می دهد که نظم بار در منگنیت کپه ای $LaSr_2Mn_2O_7$ تقریباً در دمای $220K$ رخ می دهد، که در این حالت، اسپین ها در فاز پادرومغناطیس به صورت CE -Type یا A -Type نظم می گیرند [۱۴۳]. البته باید اشاره شود که مطالعات تجربی روی نمونه های تک کریستال نشان می دهد که برای منگنیت نیم آلایش یک ناحیه ی باریک مرزی در نمودار فازی ماده وجود دارد (شکل ۵-۲۷)، که در داخل این مرز، فاز مغناطیسی CE -Type AFM و در خارج این مرز A -Type AFM مشاهده می شود [۱۴۴]. همچنین برهم کنش های مغناطیسی در این ماده به شدت به نوع شکل گیری نظم در اربیتالها وابسته است. به عبارت دیگر با شکل گیری فاز CE -Type AFM نظم اربیتالهای $d_{3x^2-r^2/3y^2-r^2}$ که خصوصیت جایگزیدگی دارند به وجود می آید و در عوض در فاز A -Type AFM اربیتالهای $d_{x^2-y^2}$ که رفتاری فلزی دارند شکل می گیرد. همزیستی دو فاز CE -Type و A -Type نیز در این ترکیب گزارش شده است [۱۴۳].



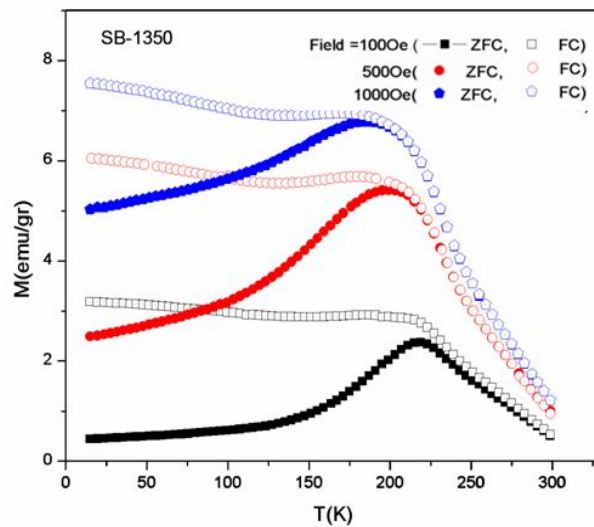
شکل ۵-۲۷: نمودار فاز مغناطیسی ترکیب منگنایت $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ [۱۴۴].

به منظور مطالعه رفتار مغناطیسی نمونه های ساخته شده، نمونه های سری SB در دستگاه اسکوئید گذاشته شد و مغناطش بر حسب دما در میدانهای متفاوت و مغناطش بر حسب میدانهای کوچک در بازه ی دماهای $300K$ تا $10K$ اندازه گیری شدند.

همانطوریکه در شکل های ۵-۲۸ تا ۵-۳۰ ملاحظه می شود در هر سه نمونه مقدار مغناطش از دمای 300 کلوین شروع به افزایش کرده و در دمای خاصی که تقریباً برای هر سه نمونه یکسان است، کاهش مغناطش دیده می شود. این رفتار وجود فاز پادفرومغناطیس در نمونه ها همراه با حالت نظم بار که در اندازه گیری گزارش شده است را تأیید می کند. در نمودار مغناطش بر حسب دما، در میدان 100 گوس برای هر سه نمونه قله ی نظم بار در دمای حدود 220 کلوین مشاهده می شود و با افزایش میدان این قله به سمت دماهای پایین جابه جا می شود. این جابه جایی در قله نظم بار و گذارهای مغناطیسی در میدانهای بزرگتر به دلیل این است که اعمال میدان اسپین ها را چرخانده و حالت نظم بار را متأثر می کند و این باعث می شود که حالت نظم بار در دماهای پایین رخ بدهد ولی اعمال میدان 1000 گوس حالت نظم بار را از بین نبرده است و در این میدان هنوز حالت نظم بار وجود دارد. این موضوع پایداری حالت نظم بار را که در مقالات دیگر هم به آن اشاره شده است را تایید می کند [۱۴۴].



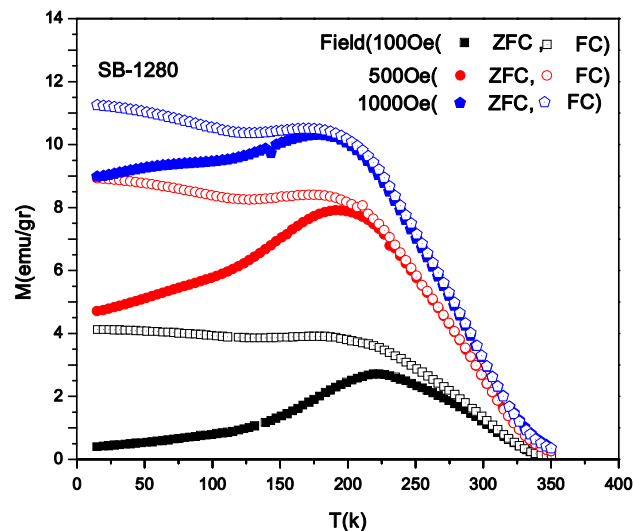
شکل ۵-۲۸: مغناطش بر حسب دما نمونه SB-۱۴۵۰ در مد های ZFC و FC در میدانهای متفاوت ۱۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ گوس.



شکل ۵-۲۹: مغناطش بر حسب دما نمونه SB-۱۳۵۰ در مد های ZFC و FC در میدانهای متفاوت ۱۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ گوس.

همچنین مشاهده می شود که نمودارهای مد ZFC و FC در دماهای پایین از هم جدا شده اند. معنای این رفتار این است که در دمای پایین تر از حالت نظم بار همزیستی دو فاز فرومغناطیس و پادفرومغناطیس وجود دارد. این موضوع برای نمونه S-۱۲۸۰ در دماهای بالاتر اتفاق افتاده است. همانطوریکه از روی نمودار فازی منگنایت‌های لایه ای در شکل ۳-۱۴ توضیح داده شد، در ترکیبات

منگنایت لایه ای منشاء فاز فرومغناطیس به درون لایه ها برمربوط می شود، جایی که در آن اسپین های منگنز با هم موازی بوده و برهمکنش بین آنها با برهم کنش تبادل دوگانه توصیف می شود، در حالی که بین لایه ها جفت شدگی پادفرومغناطیس وجود دارد که با سازوکار برهم کنش ابرتبادلی توصیف می شود.



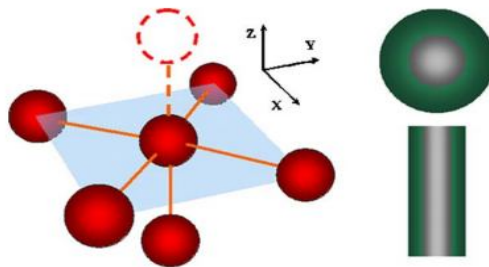
شکل ۵-۳: مغناطش بر حسب دما نمونه SB-۱۲۸۰ در مد های ZFC و FC در میدانهای متفاوت ۱۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۰۰۰ گوس.

با کاهش اندازه ذرات مغناطش نمونه ها افزایش یافته است. همانطوریکه در بخش ۳-۳ اشاره شد، در منگنایت‌های پادفرومغناطیس با حالت نظم بار، کاهش اندازه ذرات می تواند گاهاً منجر به از بین رفتن حالت نظم بار نیز شود، این موضوع می تواند به دلیل افزایش اثرات سطح در منگنایتها، که منجر به ایجاد فاز فرومغناطیس در سطح ذرات می شود، مربوط شود.

دانگ^۱ و همکارانش [۳۳] با محاسبات نظری مبتنی بر مدل مغزه-پوسته (شکل ۵-۳۱) نشان داده اند که با کاهش اندازه ذرات تعداد همسایه های یون Mn در منگنایت از عدد ۶ به عدد ۵ تقلیل یافته و این موضوع باعث می شود که در روی سطح جفت شدگی ابرتبادلی پادفرومغناطیس ضعیف شود و

¹ Dong

بدین ترتیب درصد فاز فرومغناطیس که تشکیل آن برای سطوح مرزدانه ها مطلوب تر است، افزایش می یابد. بنابراین مغناطش نمونه ها با افزایش مرزدانه ها افزایش می یابد. مشابه این رفتار در منگنایتهای معمولی پادفرومغناطیس با نظم بار گزارش شده است [۱۴۶-۱۴۴، ۴۴، ۳۴-۳۳]. همچنین با کاهش اندازه ذرات خصوصاً در نمونه $SB-1280$ گذار نظم بار نیز پهن شده است که این رفتار در نانو منگنایتهای نظم بار رفتاری رایج می باشد.

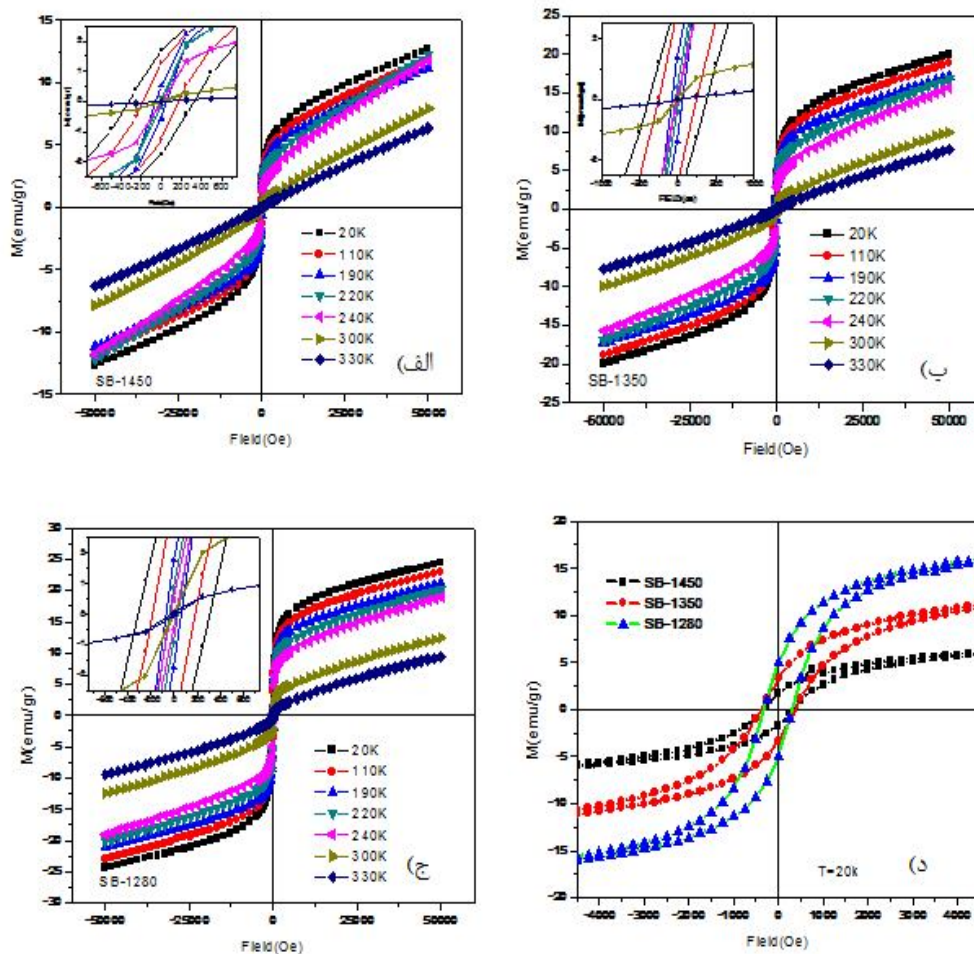


شکل ۵-۳۱: سمت چپ) نمایی از بهم ریختن جفت شدگی پادفرومغناطیس به خاطر عدم حضور اتم Mn (با خط چین نشان داده شده) سمت راست) نمایی از ساختار هسته-پوسته برای نانو ذرات (بالایی) و نانو سیم (پایینی) [۳۳].

نمودار مغناطش بر حسب میدان مربوط به نمونه ها با اندازه ی ذرات متفاوت در شکل ۵-۳۲ آورده شده است. همانطوریکه مشاهده می شود با کاهش دما از دمای $K 330$ تا دمای $K 20$ الگوی نمودار مغناطش بر حسب میدان از حالت خطی تغییر کرده است.

حالت خطی در نمودار $M-H$ نشان دهنده ی فاز پارامغناطیس می باشد، الگوی پسماند مغناطیسی برای نمونه ها نشان می دهد که مغناطش نمونه ها حتی با اعمال میدان ۵ تسلا به حالت اشباع نرسیده است که این نشانه ی تشکیل فاز پادفرومغناطیس برای نمونه ها می باشد. با کاهش دما حول و حوش دمای گذار ، الگوی نمودارهای $M-H$ برای تمام نمونه ها تغییر پیدا کرده است (نمودار رسم شده در داخل شکل ها). یعنی حلقه پسماند باز شده و مساحت زیر حلقه نیز با کاهش دما افزایش یافته است. همانطوریکه اشاره شد فاز ماده پادفرومغناطیس می باشد که همزیستی فاز فرومغناطیس درون لایه ای که در جداسدگی نتایج اندازه گیری FC و ZFC هم به آن اشاره شده بود

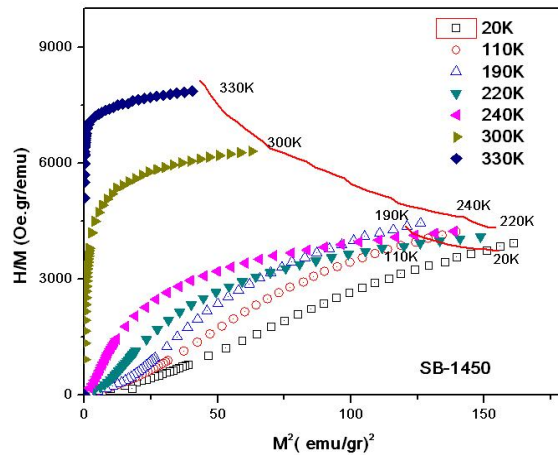
در این نمودارها دیده می شود. در واقع فاز مغناطیسی ماده از دو مولفه پادفرمغناطیس و فرمغناطیس تشکیل شده است.



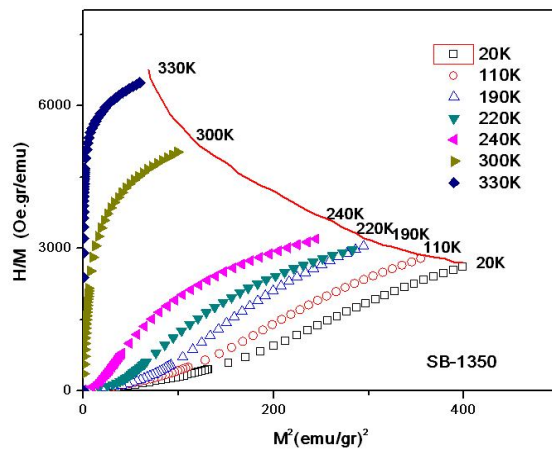
شکل ۵-۳۲: نمودار مغناطش بر حسب میدان در دماهای مختلف (الف) نمونه $SB-1450$ (ب) نمونه $SB-1350$ (ج) نمونه $SB-1280$ (د) مغناطش بر حسب میدان در دمای 20 کلوین برای همه نمونه ها.

اندازه گیری $M-H$ برای نمونه ها در دمای $20 K$ در شکل ۵-۳۲ (د) ظهور فاز فرمغناطیس را روی سطح نمونه ها نشان می دهد. کاهش اندازه ذرات منجر به افزایش نسبت سطح به حجم ماده شده و به این ترتیب درصد فاز فرمغناطیس ایجاد شده در روی سطوح مرزدانه ها را افزایش می یابد. در ادامه به منظور تشخیص نوع گذار مغناطیسی (نوع اول یا دوم) و اثرات کاهش اندازه ذرات روی آن،

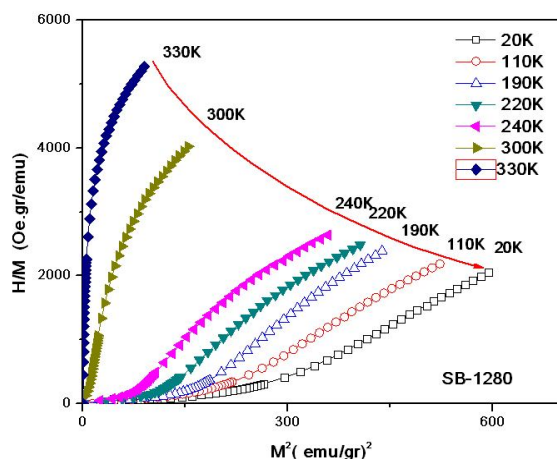
نمودارهای آروت رسم شده است. بنابراین نمودار H/M بر حسب M^2 رسم شده و در شکل های ۳۳-۵ تا ۳۴-۵ نشان داده شده است.



شکل ۳۳-۵: نمودار H/M بر حسب M^2 در دماهای مختلف مربوط به نمونه SB-۱۴۵۰.



شکل ۳۴-۵: نمودار H/M بر حسب M^2 در دماهای مختلف مربوط به نمونه SB-۱۳۵۰.

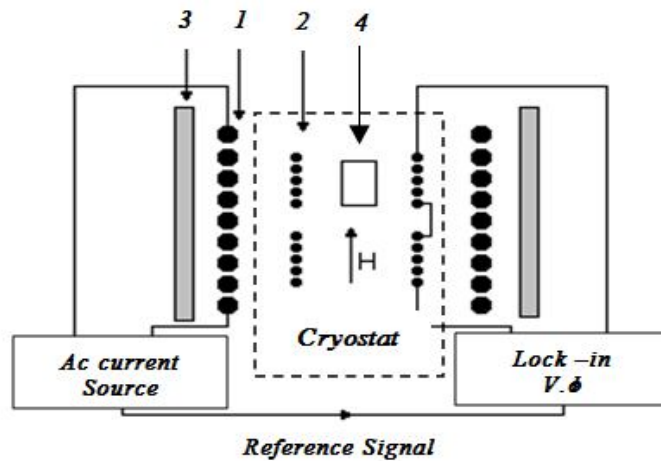


شکل ۵-۳: نمودار H/M بر حسب M^2 در دماهای مختلف مربوط به نمونه SB-۱۲۸۰.

به نظر می‌رسد در محدوده‌ی اندازه‌گیری میدان اعمال شده بر نمونه‌ها، و در تمام بازه‌ی دمایی مورد مطالعه، شیب مثبت در نمودار آروت نمونه‌ها دیده می‌شود که این نشان دهنده‌ی گذار نوع دوم می‌باشد. از روی شکل‌ها می‌توان مشاهده کرد که رفتار نمودارهای آروت در نمونه SB-۱۴۵۰ حول و حوش دمای گذار 220 K نسبت به نمونه‌های دیگر کمی متفاوت است ولی با این حال در تمام نمودارها شیب مثبت دیده می‌شود. به نظر می‌رسد جهت تشخیص دقیق‌تر گذار مغناطیسی اندازه‌گیری مغناطش یا پذیرفتاری در حالت سرد شدن و گرم شدن می‌تواند اطلاعاتی از نوع گذارهای موجود را به ما بدهد.

۵-۴-۲ اندازه‌گیری پذیرفتاری متناوب

اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی روی نمونه‌ها در دانشگاه صنعتی اصفهان و با دستگاه پذیرفتاری سنج ساخت Lakeshore مدل ۷۰۰۰ اندازه‌گیری شده است.

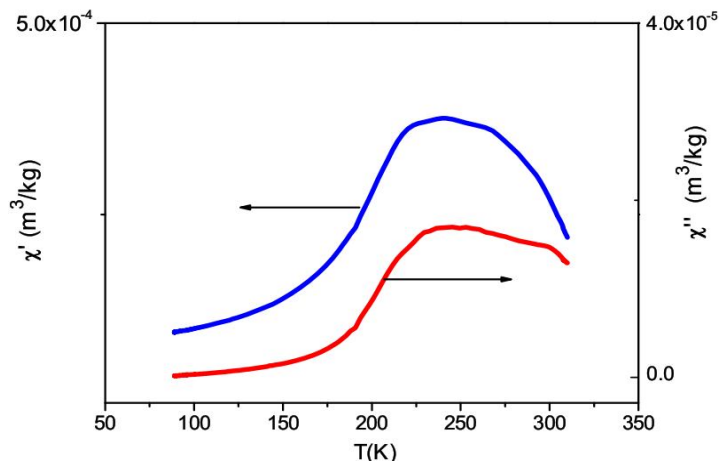


شکل ۵-۳۶: طرحی از دستگاه پذیرفتاری مغناطیسی (۱) سیم پیچ اولیه (۲) سیم پیچ ثانویه (۳) آهن ربای ابررسانا (۴) نمونه جهت اندازه گیری.

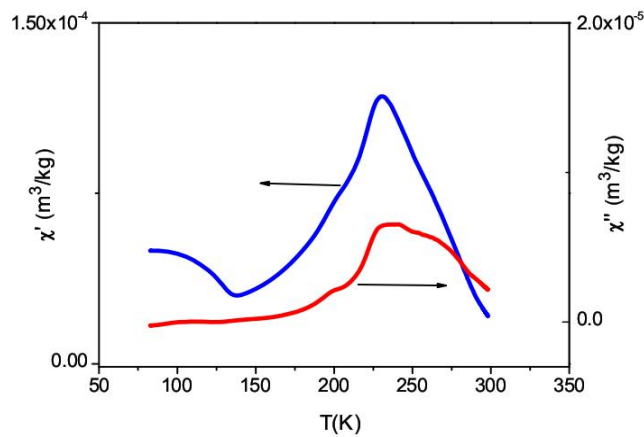
همانطوریکه در شکل ۵-۳۶ نشان داده شده است، این دستگاه شامل یک سیم پیچ اولیه و دو سیم پیچ ثانویه می باشد. در ابتدا یک جریان متناوب با بسامد و دامنه قابل تغییر به سیم پیچ اولیه اعمال می شود. در اثر اعمال این میدان، نمونه در معرض یک میدان متناوب قرار می گیرد. تغییرات شار ناشی از نمونه در سیم پیچهای ثانویه به صورت یک ولتاژ ظاهر می شود. دو سیم پیچ ثانویه درون سیم پیچ اولیه قرار دارند و به صورت مخالف هم بسته شده اند تا ولتاژ ناشی از میدان متناوب اعمالی و همچنین ولتاژهای ناخواسته دیگر را حذف کنند. ولتاژ القایی در سیم پیچ های ثانویه رابطه مستقیم با پذیرفتاری مغناطیسی نمونه دارد. این ولتاژ توسط یک تقویت کننده اندازه گیری می شود. این تقویت کننده روی بسامد جریان اعمالی به سیم پیچ اولیه قفل می شود و قسمتی از ولتاژ القایی را که هم بسامد با جریان اعمالی (میدان متناوب اعمالی) است تقویت می کند. همچنین با کمک این تقویت کننده و طی یک روش خاص می توان ولتاژهای مورد نیاز برای محاسبه مولفه موهومی و حقیقی را بدست آورد. در این سیستم می توان از حداکثر جریان $800 A/M$ ($10 Oe$) و با فرکانسی در بازه $5-1000$ هرتز استفاده کرد.

پذیرفتاری مغناطیسی نمونه های با اندازه ذرات متفاوت اندازه گیری شدند که در شکل های ۵-۳۷ و ۵-۳۸ مشاهده می شود. این اندازه گیری ها در میدان $400 A/M$ و در فرکانس ۳۳۳ هرتز اندازه گیری شد. همانطوریکه دیده می شود با کاهش اندازه ذرات پهنای گذار مغناطیسی که در دمای ۲۲۰ کلوین رخ داده است، بیشتر شده و مقدار مغناطش نیز افزایش یافته است که دلیل آن در بخش اندازه گیری مستقیم پذیرفتاری مغناطیسی اشاره شده است.

در اندازه گیری پذیرفتاری ac تشخیص گذارهای فاز بهتر صورت می گیرد. گزارشهای ارائه شده از ترکیب منگنیت لایه ای نیم آلیش $LaSr_2Mn_2O_7$ نشان می دهد که در دمای $220 K$ نظم بار $CE-Type AFM$ وجود دارد و این حالت در دمای حدود $170 K$ از بین می رود در جایی که در آن نظم $A-Type AFM$ شروع به شکل گرفتن می کند. زیر این دما، اسپین ها در صفحه ab بصورت فرومغناطیس نظم می یابند. با وجود این اسپین ها در راستای c به صورت پادفرومغناطیس جفت می شوند. بعلاوه، همزیستی $A-Type$ و $CE-$ زیر دمای $145 K$ گزارش شده و این همزیستی زیر دمای $100 K$ از بین می رود ولی نه بصورت کامل. یعنی حالت پایه مغناطیسی این ترکیب $CE-Type$ می باشد [۱۴۱، ۱۴۷-۱۴۸]. در شکل های ۵-۳۷ تا ۵-۳۸ وجود گذار نظم بار در نمونه ها دیده می شود ولی با کاهش اندازه ذرات گذار دمای پایین حول و حوش $145 K$ از بین رفته است. از بین رفتن دمای نظم بار با کاهش اندازه ذرات در نانومگنیتها معمولی گزارش شده است. همچنین پهن شدگی دمای گذار نظم بار برای نمونه های با اندازه های ذرات 150 نانومتر دیده می شود. مغناطش نمونه ها نیز با کاهش اندازه ذرات کاهش یافته است که مشابه این رفتار در اندازه گیری مغناطش مستقیم هم مشاهده شده بود..

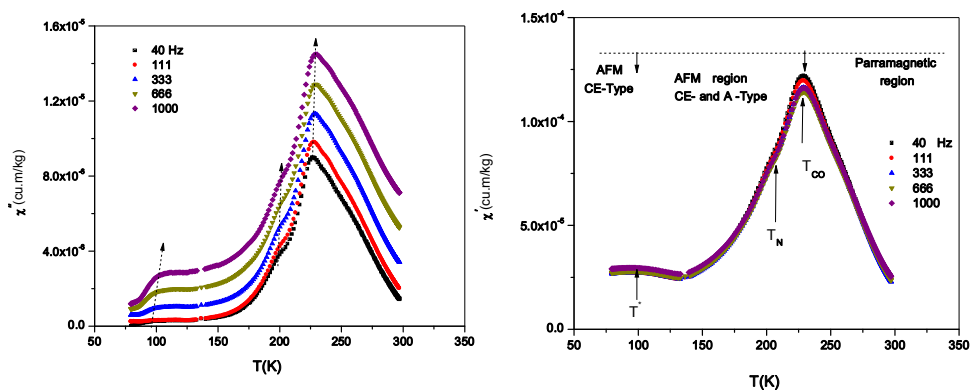


شکل ۵-۳۷: پذیرفتاری مغناطیسی مولفه حقیقی و موهومی نمونه S-۱۲۵۰.



شکل ۵-۳۸: پذیرفتاری مغناطیسی مولفه حقیقی و موهومی نمونه S-۱۴۵۰.

در شکل ۵-۳۸ نمودار پذیرفتاری بر حسب دما نمونه S-۱۴۵۰ در میدان ثابت 400 A/m و در فرکانس های مختلف آورده شده است. همانطوریکه اشاره شد، در دمای 220 K که دمای نظم بار می باشد، قله ای در مولفه موهومی پذیرفتاری (شکل ۵-۳۸ سمت چپ) دیده می شود. همچنین در دمای 200 K که در برخی از مقالات از آن به دمای نیل T_N ارتباط داده اند مشاهده می شود. همچنین در دمای 100 K که در پایین این دما فاز پادفرومغناطیس $CE\text{-}AFM$ فاز غالب می باشد.



شکل ۵-۳۹: پذیرفتاری مغناطیسی مولفه حقیقی (سمت راست) و موهومی (سمت چپ) نمونه ۱۴۵۰-S.

اندازه گیری پذیرفتاری در فرکانس های مختلف نشان می دهد که، در قله در دمای K ۲۲۰ و K ۱۰۰ که با T^* نشان داده ایم وابستگی جزئی پذیرفتاری به فرکانس دیده می شود. به نظر می رسد که رقابت بین فاز FM ناشی از درون لایه ای و فاز AFM بین لایه ای در ساختار منگنیت لایه ای منجر به ایجاد رفتاری شده است که در سیستم های شیشه ای دیده می شود. البته باید اشاره شود که این به معنای جدایی فاز FM و AFM دز ترکیب نمی باشد. بلکه ساختار دو بعدی منگنیت های لایه ای شرایط خاصی را به وجود می آورد که در آن منگنز درون لایه ها به صورت FM جفت شوند و منگنز در راستار c ساختار ترکیب به صورت AFM جفت شده باشند. مطالعه پراش نوترونی روی نمونه های منگنیت لایه ای توسط کوبوتا^۱ و همکارانش هم همزیستی این دو فاز را نشان داده و آنها این موضوع را از جدایی فاز در ماده متمایز دانسته و نتیجه حضور این دو فاز را به ایجاد AFM چرخیده در ماده مرتبط کرده اند [۱۴۹].

¹ Kubota

۵-۵ تأثیر آرایش کبالت به جای منگنز در ترکیب $LaSr_2Mn_{2-z}Co_zO_7$ ($z=0-0.30$)

۵-۵-۱ ساخت نمونه ها

علاوه بر مطالعات اشاره شده روی ترکیبات منگنایتهای لایه ای، آرایش یونهای مغناطیسی و غیر مغناطیسی در جایگاه یونهای منگنز این ترکیبات موضوع جالب توجهی برای تحقیق می باشد.

آرایش عناصر گروه واسطاز قبیل (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) روی ویژگیهای الکتریکی و مغناطیسی منگنایتهای لایه ای $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ نشان میدهد که به جز Cr بقیه ی عناصر دمای گذار عایق-فلز را به سمت دماهای پایین جابجا کرده اند [۱۵۰].

در گزارش دیگری در مورد آرایش Cr در منگنایت $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ مشاهده شده است که دمای کوری نمونه زیاد شده و مقاومت الکتریکی و مغناطش اشباع نمونه کاهش یافته است. همچنین آرایش یونهای غیر مغناطیسی Cu و Al به ترتیب در ترکیبات $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ و $LaSr_2Mn_2O_7$ نشان داده است که برهم کنشهای تبادل دوگانه ضعیف شده و رفتار ترابرد الکتریکی و ویژگی های مغناطیسی دچار تغییر شده است [۱۱۸ و ۱۵۱-۱۵۳]. بنابراین به نظر می رسد که آرایش این دسته مواد در منگنایتهای می تواند برخی از پارامترهای موثر در ایجاد خواص فیزیکی آنها را تغییر دهد. در میان عناصر گروه واسطه، Co دارای ویژگی خاصی است که این ماده را از بقیه متمایز کرده است. یون Co می تواند در ترکیبات با حالت های اسپینی مختلف یعنی به صورتهای حالت اسپینی بالا^۱ (HS)، متوسط^۲ (IS) و پایین^۳ (LS) ظاهر شود [۱۵۶]. گزارش های معدودی از آرایش کبالت در منگنایت لایه ای $LaSr_2Mn_2O_7$ ساخته شده با روش واکنش حالت جامد وجود دارد. اما در این رساله برای اولین بار با استفاده از مواد اولیه با پایه روش سل-ژل ترکیبات منگنایت $LaSr_2Mn_{2-z}Co_zO_7$ ($z=0-0.30$) گزارش شده است.

¹ High Spin

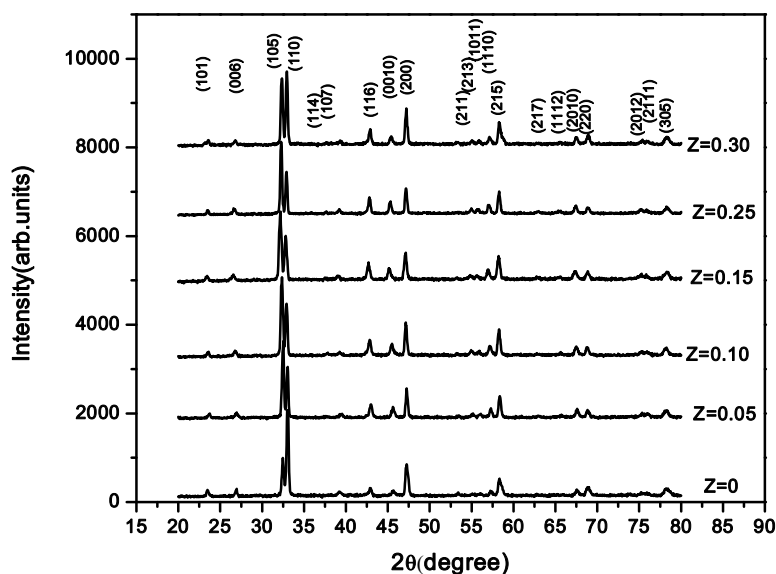
² Intermediate Spin

³ Low Spin

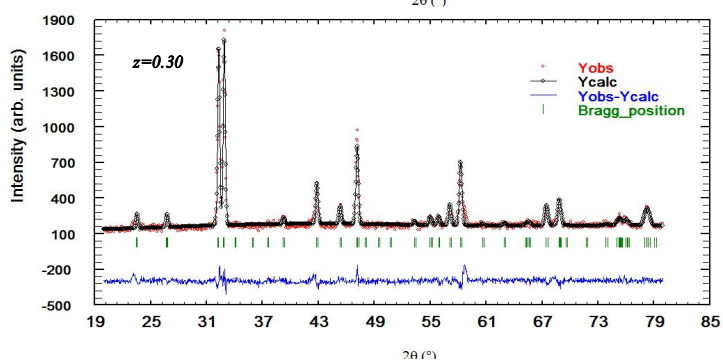
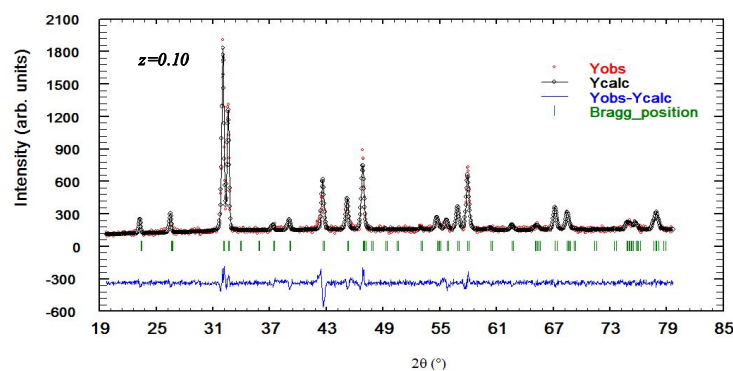
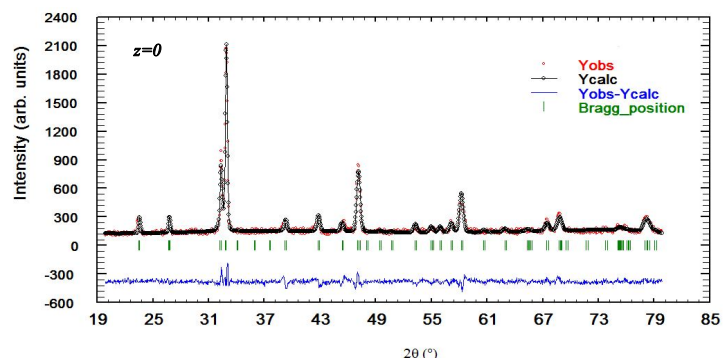
جزئیات مربوط به ساخت این نمونه ها شبیه روش ساخت نمونه هایی است که در بخش ۵-۱ به آن اشاره شد. با این تفاوت که با بررسی های انجام شده نتیجه گیری شد که برای تشکیل فاز نمونه ها مجبور هستیم نمونه ها را پیش از عملیات قرص سازی و کلوخه سازی دو بار در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت کلسینه کنیم سپس در هر مرحله پودرها را آسیاب کردیم و در پایان نمونه ها در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت گرما داده شدند. لذا این عملیات منجر به تشکیل ذراتی با اندازه های میکرومتری شده است.

۵-۵-۲ بررسی ساختاری نمونه ها

طیف های پراش پرتو ایکس نمونه ها در شکل ۳-۴۰ نشان داده شده است. آنالیز داده های به دست آمده با نرم افزار فول پروف نشان داد که در همه ی نمونه ها می توان محل قله های براگ را توسط ساختار چارگوش (نوع-۳۲۷) $Sr_3Ti_2O_7$ با گروه فضایی $I4/mmm$ اندیس گذاری کرد. همانطوریکه در این شکل مشاهده می شود هیچ ناخالصی در نمونه ها مشاهده نمی شود و آرایش کبالت تغییری در ساختار نمونه ها ایجاد نکرده است.



شکل ۴۰-۵: طیف های XRD نمونه های آرایش شده با درصدهای مختلف کبالت.



شکل ۵-۴۱: تحلیل های ریتولد نمونه های $Z=0$ ، $Z=0.10$ ، $Z=0.30$ به ترتیب از بالا به پایین.

شکل ۵-۴۱ تحلیل ریتولد نوعی را برای نمونه های $Z=0$ ، $Z=0.10$ ، $Z=0.30$ ، را نشان می دهد.

نتایج تحلیل ریتولد برای کلیه نمونه ها در جدول ۵-۸ جمع آوری شده است. در این جدول ترکیبات

ساخته شده بر اساس مقدار آرایش به دو گروه آرایش کم و زیاد تقسیم بندی شده اند.

از نتایج بدست آمده در جدول ۵-۸ می توان مشاهده کرد که ثابت شبکه ی a و نتیجتاً صفحه ab

در سلول واحد با افزایش مقدار درصد آرایش به جز نمونه های $z=0.05$ و $z=0.10$ کاهش یافته است.

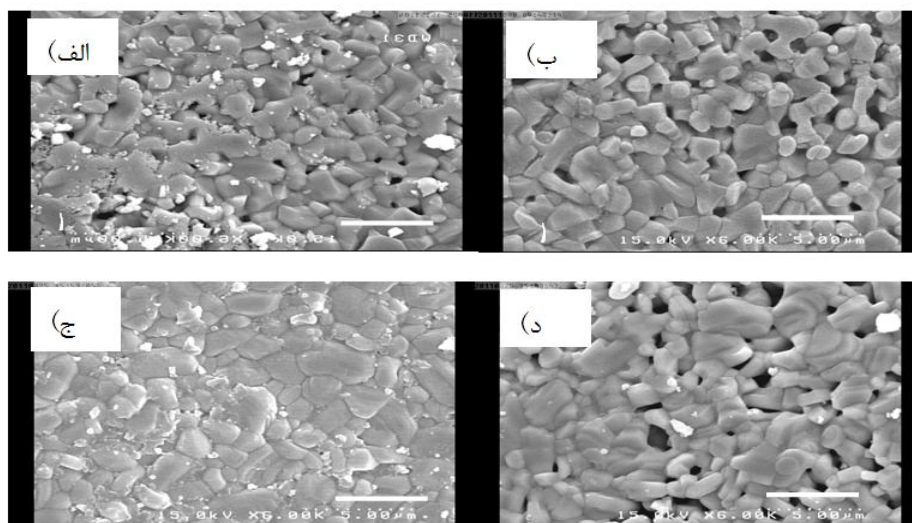
در مورد پارامتر شبکه ی c و V نیز هیچ نظم خاصی دیده نمی شود. این موضوع می تواند به

پیچیدگی آرایش کبالت در ترکیبات ارتباط داده شود. یون Co^{2+} با شعاع یونی 0.74 \AA بزرگتر از

شعاع متوسط یونهای Mn^{3+} با شعاع یونی 0.66 \AA و Mn^{4+} با شعاع یونی 0.60 \AA است. اما یون Co^{3+} که دارای شعاع یونی 0.61 \AA می باشد کوچکتر یا تقریباً مساوی شعاع یونی یونهای Mn است. بنابراین با جانشانی یونهای Co^{2+} در محل یونهای منگنز طول پیوند های شبکه های $Mn-O-Mn$ بزرگتر می شود در حالی که جانشانی یونهای Co^{3+} در محل یونهای منگنز طول پیوند های شبکه های $Mn-O-Mn$ را کوچک می کند. در گزارش ژنگ¹ و همکارانش در ترکیب $La_{0.9}Te_{0.1}Mn_1$ رفتار Co_xO_3 ($0 < x < 0.25$) مشابه در مورد ثابتهای شبکه دیده می شود. [۱۵۴].

جدول ۵-۸: مقادیر محاسبه شده ثابتهای شبکه نمونه های $Z=0-0.30$

	نمونه	$a (\text{Å})$	$c (\text{Å})$	c/a	$V(\text{Å})^3$
آلایش کم	$z=0$	۳/۸۵۷۵	۱۹/۹۷۷۱	۵/۱۷۸۸	۲۹۷/۲۶۵۴
	$z=0.05$	۳/۸۷۸۷	۲۰/۰۴۱۵	۵/۱۶۷۱	۳۰۱/۵۱۰۶
	$z=0.10$	۳/۸۷۳۲	۲۰/۰۲۹۷	۵/۱۷۱۴	۳۰۰/۴۷۹۱
	$z=0.15$	۳/۸۵۲۶	۱۹/۹۸۸۴	۵/۱۸۸۳	۲۹۶/۶۷۸۴
آلایش زیاد	$z=0.25$	۳/۸۵۲۸	۲۰/۰۳۳۳۷	۵/۲۰۳۸	۲۹۶/۱۰۶۸
	$z=0.30$	۳/۸۵۵۸	۱۹/۹۹۲۴	۵/۱۸۵۰	۲۹۷/۲۳۰۹



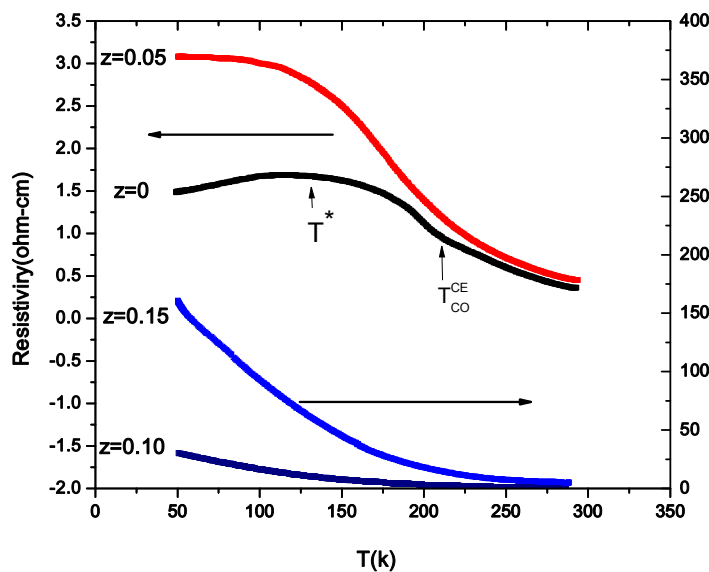
شکل ۵-۴۲: تصاویر FESEM نمونه های (الف) $z=0$ (ب) $z=0.05$ (ج) $z=0.10$ (د) $z=0.30$.

شکل ۵-۴۲ تصاویر مربوط به FESEM نمونه ها را نشان می دهد. همانطوریکه ملاحظه می شود اندازه دانه ها در حدود ۱ میکرون می باشد و اتصال بین دانه ای نیز به خوبی انجام شده است.

¹ Zheng

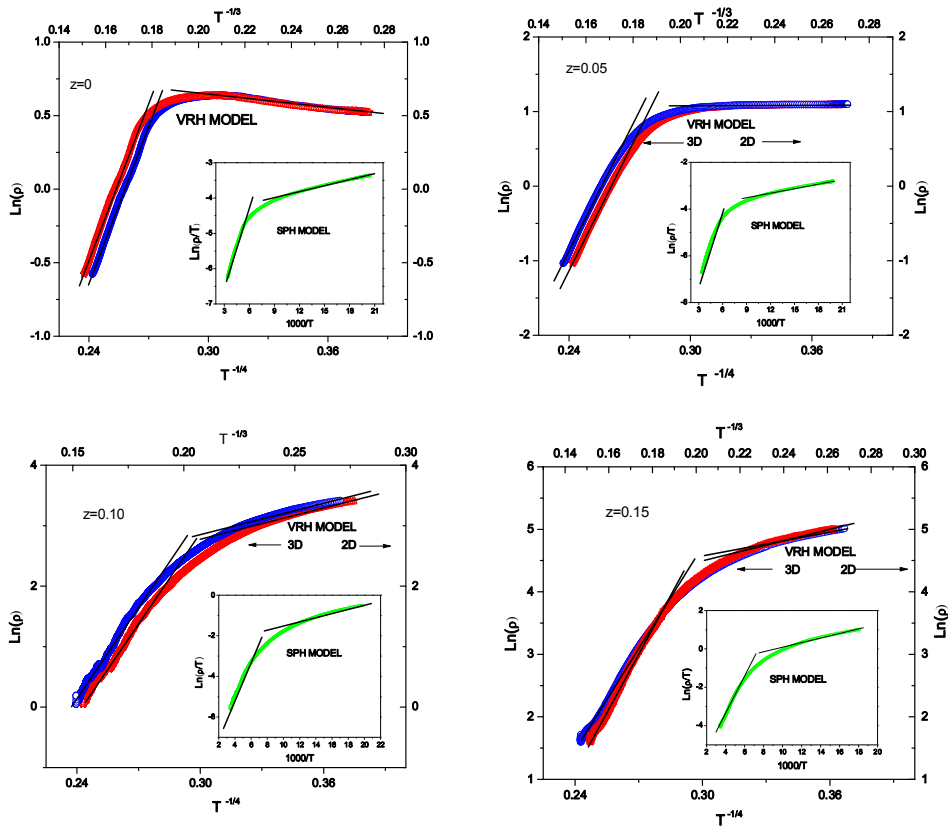
۵-۳ بررسی ویژگیهای الکتریکی نمونه ها با آرایش کم

همانطوریکه در بخش ۳-۲ اشاره شد، مدل پلارونی می تواند توصیف کننده ی ترابرد الکترونها در منگنیتها باشد که با مدل های SPH و VRH توصیف می شود. در منگنیتهای لایه ای استفاده از هر دو مدل در بازه دمایی مختلف گزارش شده است [۱۳۴، ۱۵۵]. در ابتدا در کل بازه ی دمایی اندازه گیری با کمک هر دو مدل برازش انجام شد که مدل SPH برای بازه دماهای پایین و مدل VRH در بازه دماهای بالا مناسب بودند. با استفاده از این دو مدل و ترسیم نمودارهای مناسب پارامترهای وابسته به هر مدل محاسبه شده است. در نمودار شکل ۵-۴ مقاومت ویژه اندازه گیری شده برای نمونه های $z=0.05$ نشان داده شده است. همانطوریکه مشاهده میشود با جایگزینی کبالت مقدار مقاومت ویژه به دلیل ضعیف شدن برهم کنش تبادل دوگانه افزایش یافته است. همچنین الگوی مقاومت الکتریکی نیز تغییر کرده است و دمای T^* در نمونه $z=0.05$ جابجا و در نمونه های دیگر عملاً از بین رفته است. با استفاده از مدلهای اشاره شده و معادلات مربوطه نمودارهای مناسب جهت درک نوع و سازوکار ترابرد الکتریکی پلارونها رسم شد که در شکل ۵-۴ مشاهده می شود.



شکل ۵-۴: نمودار مقاومت ویژه بر حسب دما مقیاس سمت راست: نمونه های $z=0.05, 0, 0.15$ مقیاس سمت چپ: $z=0.10, 0.05$.

در نمودار های رسم شده در شکل ۵-۴۴ داده های تجربی بدست آمده با مدل های $3D-VRH$ و $2D-VRH$ در دمای بالا و مدل SPH در دمای پایین اندازه گیری برآزش شده است. نتایج حاصل از این برآزش در جدول ۵-۹ و ۵-۱۰ جمع بندی شده است. با توجه به مقادیر R^2 که نشان دهنده ی میزان تطابق برآزش با مدل می باشد، مدل های پلارونی $3D-VRH$ در دماهای بالا و مدل SPH بی دررو می تواند توصیف کننده ترابرد این دستگاه باشد. مقادیر بدست آمده T_0 برای نمونه ها با افزایش میزان آرایش کبالت روند افزایشی را نشان می دهد. با توجه به معادله ۳-۱۰ این افزایش منجر به کاهش تعداد حامل های بار $N(E_F)$ خواهد شد و چون تعداد حامل های بار به صورت مستقیم با هدایت الکتریکی مرتبط می باشد، این موضوع می تواند افزایش مقدار مقاومت در نمونه های آرایش شده با کبالت را توجیه کند. همچنین در اعداد استخراج شده از مدل SPH می توان مشاهده کرد که با افزایش میزان آرایش مقدار انرژی فعال سازی و مقاومت باقیمانده افزایش می یابد.



شکل ۵-۴: نمودار های مربوط به برازش داده ها با مدل های $3D-VRH$ ، $2D-VRH$ و SPH نمونه های $z=0$ ، 0.05 ، 0.10 ، 0.15

جدول ۵-۹: پارمترهای محاسبه شده از برازش نمونه های آرایش کم با دو مدل VRH

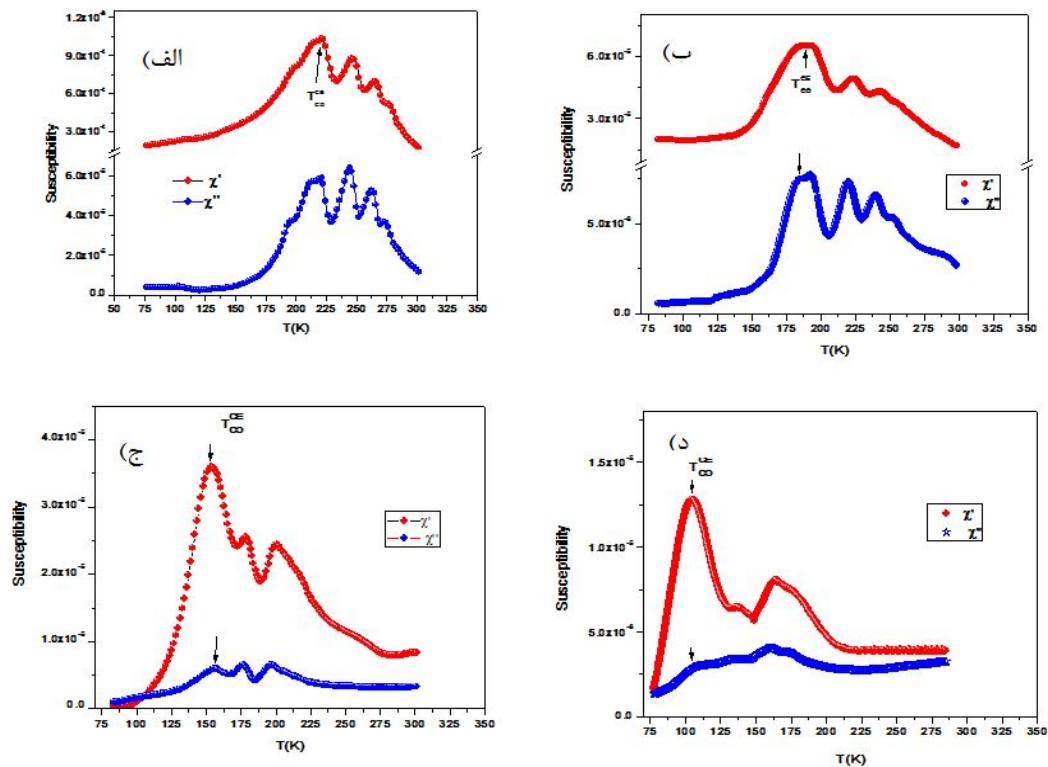
نمونه	مدل $3D-VRH$		مدل $2D-VRH$		
	ناحیه دمایی	R^2	$T_0(K)$	R^2	$T_0(K)$
$z=0$	$T > 225K$	۰/۹۹۸۹	$2/06 \times 10^6$	۰/۹۹۷۳	$0/86 \times 10^5$
$z=0/05$	$T > 200K$	۰/۹۹۹۹۶۸	$9/09 \times 10^6$	۰/۹۹۹۹۵۷	$0/98 \times 10^5$
$z=0/10$	$T > 163K$	۰/۹۹۸۶۲	$10/2 \times 10^6$	۰/۹۹۹۸۵۲	$1/11 \times 10^5$
$z=0/15$	$T > 180K$	۰/۹۹۸۶۴	$30/7 \times 10^6$	۰/۹۹۸۲	$2/97 \times 10^5$

جدول ۵-۱۰: پارمترهای محاسبه شده از برازش نمونه های آرایش کم با مدل SPH بی دررو.

نمونه	مدل SPH بی دررو $T < 75K$		
	R^2	ρ_0 $\Omega Cm/K$	Ea meV
$z=0$	۰/۹۹۸۶۰	۰/۰۰۱۲۶۵	۴/۲۵
$z=0/05$	۰/۹۹۸۸۵	۰/۰۰۱۹۱۸	۵/۰۶
$z=0/10$	۰/۹۹۸۴۴	۰/۰۰۵۴۱۵	۷/۱۵
$z=0/15$	۰/۹۹۷۰۸	۰/۴۲۷۶۳	۸/۸۶

۵-۴ بررسی ویژگیهای مغناطیسی نمونه های با آرایش کم

به منظور بررسی اثر آرایش کبالت در جایگاه منگنز در ترکیب منگنیت لایه ای $LaSr_2Mn_2O_7$ اندازه گیری پذیرفتاری متناوب روی نمونه ها انجام پذیرفت که در شکل ۵-۴ دیده می شود. در ابتدا اندازه گیری های نمونه های با آرایش کم ($z = 0.15$) مورد مطالعه قرار گرفته است. همانطوریکه انتظار می رفت منحنی پذیرفتاری نمونه اصلی و بدون آرایش در دمای ۲۲۰ کلوین قله ای را نشان می دهد که در آن دمای گذار از پارامغناطیس به پادفرومغناطیس که همراه با نظم بار است را نشان می دهد.

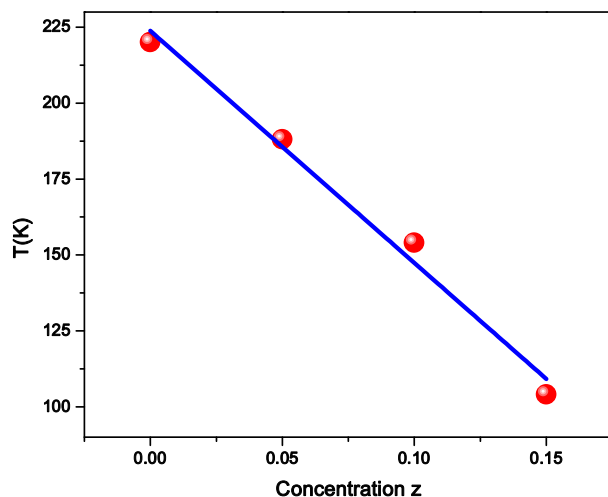


شکل ۵-۴: پذیرفتاری متناوب مولفه موهومی و حقیقی مربوط به نمونه ها الف ($z=0$)، ب ($z=0.05$)

ج ($z=0.10$)، د ($z=0.15$)

با افزایش مقدار آرایش کبالت در جایگاه منگنز در ترکیب منگنیت مشاهده می شود که قله متناظر با فاز پادفرومغناطیس و نظم بار به دماهای پایین تر جابجا شده است. نحوه ی تغییرات جابجایی قله

گذار فاز بر حسب درصد آلاینش کبالت در شکل ۵-۴۶ رسم شده است. مشاهده می شود که دمای گذار تقریباً بطور خطی با افزایش آلاینش کاهش می یابد.

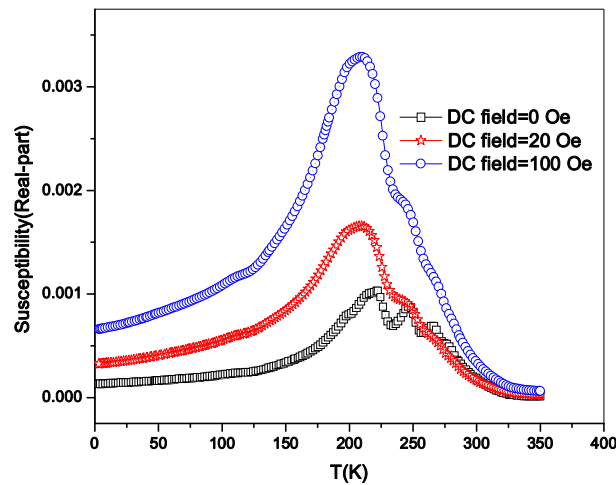


شکل ۵-۴۶: نمودار دمای گذار پادفرومغناطیس (نظم بار) بر حسب مقادیر مختلف آلاینش z مربوط به نمونه های $z=0-0.15$.

همانطوریکه در شکل ۵-۴۵ مشاهده می شود، مقدار پذیرفتاری نمونه ها نیز با افزایش مقدار آلاینش کاهش یافته است. علت کاهش دمای نظم بار و مغناطش به تغییر سازوکار اثر تبادل دوگانه و ابر تبدالی موجود در ترکیب به علت جایگزینی یونهای کبالت برارتباط دارد. کبالت جایگزین شده به صورت تصادفی در جایگاههای منگنز در شبکه های $Mn^{+4}-O-Mn^{+3}$ قرار می گیرد و پیوندهایی دیگری مثل $Co^{3+}-O-Mn^{+4}$ ، $Co^{3+}-O-Mn^{+3}$ ، $Co^{4+}-O-Mn^{+4}$ ، $Co^{4+}-O-Mn^{+3}$ ، $Co^{3+}-O-Co^{+3}$ وجود می آید. بدین ترتیب ویژگیهای مغناطیسی و الکتریکی منگنایت آلاینده شده نسبت به ماده اصلی تغییر خواهد کرد که در بخش آلاینشهای بالا با جزئیات بیشتر به این اثرات اشاره می شود. نکته جالب توجه در نمونه بدون آلاینش این است که در حول و حوش دمای گذار نوساناتی در مقدار پذیرفتاری نمونه دیده می شود. مشابه این رفتار غیر عادی در اندازه گیری های مغناطیسی نمونه های منگنایت لایه ای دیگر نیز گزارش شده است.

به عنوان مثال در نمونه های $La_{1-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ ($x=0-0.4$) و ترکیبات تک بلور $(Ca_x)_{1.8}Mn_2O_7$ و همکارانش این نوسانات را به چرخش اسپینهای Mn در جایگاههای خودشان در ترکیب ارتباط داده اند و میشل^۲ این رفتار غیر مرسوم را مربوط به ذات ترکیبات منگنایت‌های لایه ای که در گروه دسته عناصر دوبرعی قرار می گیرند ارتباط داده است.

جهت روشن شدن موضوع رفتارهای نوسانی در الگوی پذیرفتاری مغناطیسی در ناحیه فازی پارامغناطیس نمونه ها اندازه گیری های دیگری روی نمونه اصلی انجام پذیرفت. در ابتدا در زمان اندازه گیری پذیرفتاری متناوب نمونه ها، میدان مغناطیسی dc با مقادیر ۲۰ و ۱۰۰ اورستد اعمال شد.

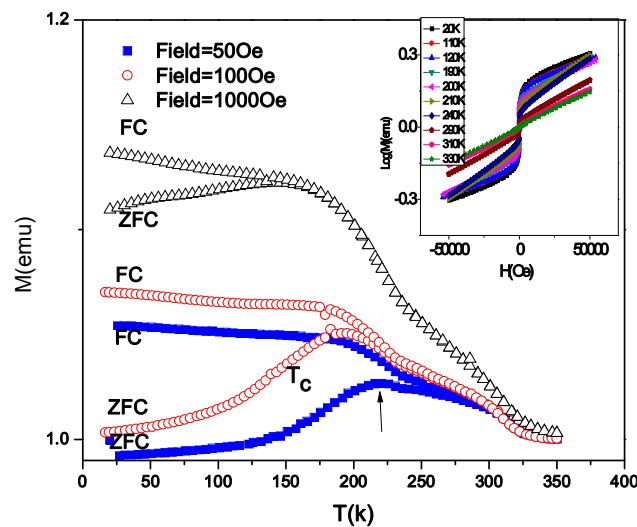


شکل ۴۷-۵: پذیرفتاری متناوب نمونه $Z=0$ در میدانهای مغناطیسی dc اعمالی با اندازه های ۲۰ و ۱۰۰ اورستد. همانطوریکه در شکل ۴۷-۵ دیده می شود، اعمال میدان مغناطیسی dc روی نمونه، نوسان ایجاد شده در نمودار پذیرفتاری را تا اندازه زیادی کاهش داده است. این بدان معناست که با اعمال میدان اسپین های منگنز مجبور به قفل شدن در جهت میدان اعمالی شده و نتیجتاً نوسان کاهش می یابد.

¹ Wu

² Mitchell

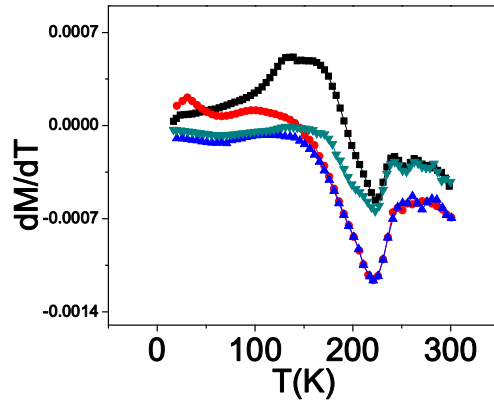
در ادامه به منظور رفع این ابهام که این نوسانات می تواند ریشه در اندازه گیری های متناوب توسط سیستم متناوب پذیرفتاری باشد. اندازه گیری مغناطش با دستگاه اسکوئید انجام پذیرفت. نمودار مغناطش بر حسب دمای نمونه اصلی ($z=0$) در میدانهای متفاوت در شکل ۵-۴۸ نشان داده شده است. ملاحظه می شود که مغناطش تا دمای حدود 220 K کلین که دمای نظم بار است افزایش می یابد و با تبدیل فاز مغناطیسی ماده از حالت پارامغناطیس به پادفرومغناطیس مغناطش کاهش می یابد. با افزایش میدان اعمالی در زمان اندازه گیری مغناطش بر حسب دما در مدهای ZFC و FC دمای گذار به سمت دمای پایین منتقل شده است. جهت مشاهده بهتر نوسانات در منحنی های مغناطش، مشتق مغناطش بر حسب دما رسم و در نمودار شکل ۵-۴۹ آورده شده است.



شکل ۵-۴۸: نمودار مغناطش بر حسب دما در میدانهای متفاوت ۵۰، ۱۰۰ و ۱۰۰۰. شکل داخلی: نمودار مغناطش بر حسب میدان در دماهای مختلف.

همانطوریکه مشاهده می شود هنوز نوسانات مغناطش در ناحیه پارامغناطیس درست قبل از تشکیل دمای گذار مشاهده می شود و پس از تشکیل نظم بار با جایگزیده شدن بارها حالت نظم بار بوجود می آید و در شکل دیده می شود که دیگر نوسانی دیده نمی شود. نمودار $M-H$ در داخل شکل ۵-۴۸ به خوبی گذار فاز از حالت پارامغناطیس به پادفرومغناطیس را در بازه های دمایی اشاره شده نشان

می دهد که در بخش های قبل اشاره شده بود. بنابراین این اندازه گیری هم گواهی بر وجود نوسانات ناشی از ذات ماده می باشد.

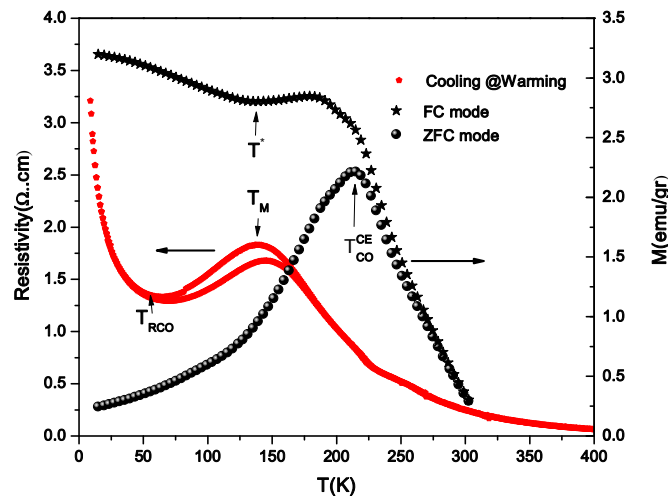


شکل ۵-۴۹: نمودار مشتق مغناطش بر حسب دما در میدانهای متفاوت ۵۰، ۱۰۰، و ۱۰۰۰.

۵-۵ بررسی ویژگیهای مغناطیسی و الکتریکی نمونه ها با آلایش بالا ۳۰/۲۵ و ۰/۲۵

به دلیل اهمیت موضوع آلایش بالای کبالت و تغییرات عمده ای که در ویژگیهای مغناطیسی و الکتریکی نمونه ها ایجاد می کند، مطالعات بیشتری در مورد این نمونه ها توسط دستگاه اسکوئید انجام شده است. در ابتدا مطالعه روی نمونه بدون آلایش انجام شد. شکل ۵-۵۰ مغناطش نمونه بدون آلایش به همراه اندازه گیری مقاومت ویژه بر حسب دما در حالت سرد و گرم شدن با نرخ ۰/۵ کلوین که با دستگاه *PPMS* مدل ۶۰۰۰ اندازه گیری شده است، آورده شده است. همانطوریکه قبلاً اشاره شد در منگنیت $LaSr_2Mn_2O_7$ گذار نظم بار از نوع *CE* در دمای 220 K مشاهده می شود، با کاهش دما تا حدود 170 K این حالت نظم یافته به هم می ریزد و در این دما نظم اسپینی از نوع *A-Type* و پادفرمغناطیس شروع به شکل گیری می کند، در این حالت در حالی که اسپین منگنز در راستای محور *c* به صورت *AFM* جفت شده اند، جفت شدگی بین لایه ها در صفحه به صورت فرومغناطیس می باشد. در این دماها وجود نظم بار *CE* اقلیت در کنار فاز *A-AFM* گزارش شده است. این وضعیت تا دمای 145 K ادامه دارد و در دمای 100 K فاز ماده دوباره عوض می شود، البته نه به صورت کامل.

لذا در این بازه دمایی دوباره حالت نظم بار CE شکل می گیرد. همانطوریکه در شکل ۵-۵۰ مشاهده می شود، پسماند الکتریکی که از دمای حدود ۱۷۰ کلوین شروع و تا حدود دمای ۸۰ کلوین پایان یافته است وجود فاز $A-AFM$ را نشان می دهد. نکته قابل توجه دیگر این که در نظم AFM به صورت CE حالت جایگزیدگی برای الکترونها به وجود می آید ولی در مورد $A-Type$ برعکس است یعنی رفتار فلزی را می توان برای آنها در نظر گرفت. به همین دلیل است که در این بازه دمایی کاهش مقاومت دیده می شود. این کاهش مقاومت تا دمای نزدیک 50 K ادامه دارد، و دوباره مقاومت الکتریکی بر خلاف مشاهداتی که در نمونه های تک بلور این نمونه ها دیده می شود، افزایش می یابد. این به دلیل اثرات مربوط به مرز دانه ها در نمونه ها می باشد [۱۶۰].

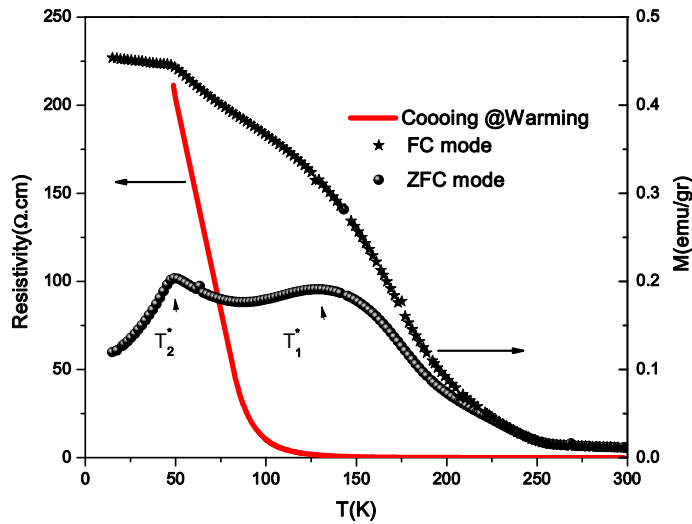


شکل ۵-۵۰: نمودار مقاومت الکتریکی بر حسب دما در حالت گرم شدن و سرد شدن نمونه (محور سمت چپ نمودار) نمودار پذیرفتاری نمونه بدون آرایش در مدهای ZFC و FC در میدان 100 Oe (محور سمت راست نمودار).

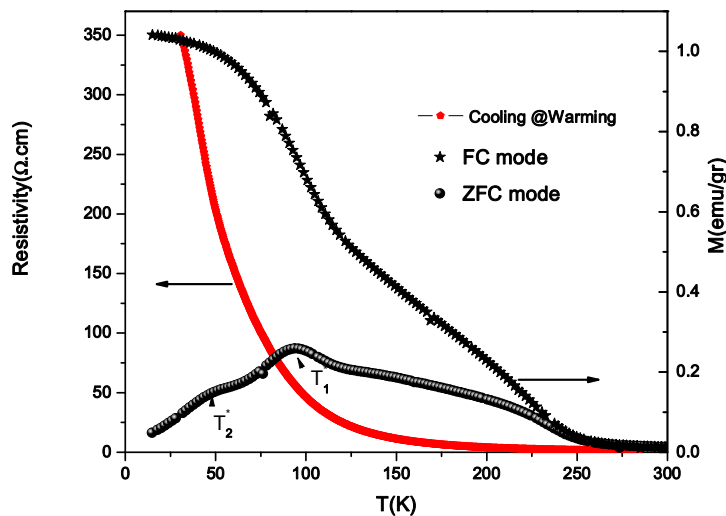
با افزایش درصد یون کبالت جایگزین شده در جایگاه منگنز رفتار مغناطیسی ماده عوض می شود. به نظر می رسد که با این جایگزینی فاز مغناطیسی ماده از حالت پادفرومغناطیس به حالت های فازی دیگر که به آن اشاره خواهد شد تبدیل شود.

نمودارهای مقاومت الکتریکی و مغناطش بر حسب دما در دو حالت ZFC و FC برای نمونه های

با $z=0/25$ و $z=0/30$ به ترتیب در شکل های ۵-۵۱ و ۵-۵۲ نشان داده شده است.



شکل ۵-۵۱: نمودار مقاومت الکتریکی بر حسب دما در حالت گرم شدن و سرد شدن نمونه (محور سمت چپ نمودار) نمودار پذیرفتاری نمونه $z=0.25$ در مدهای ZFC و FC در میدان 100 Oe (محور سمت راست نمودار).

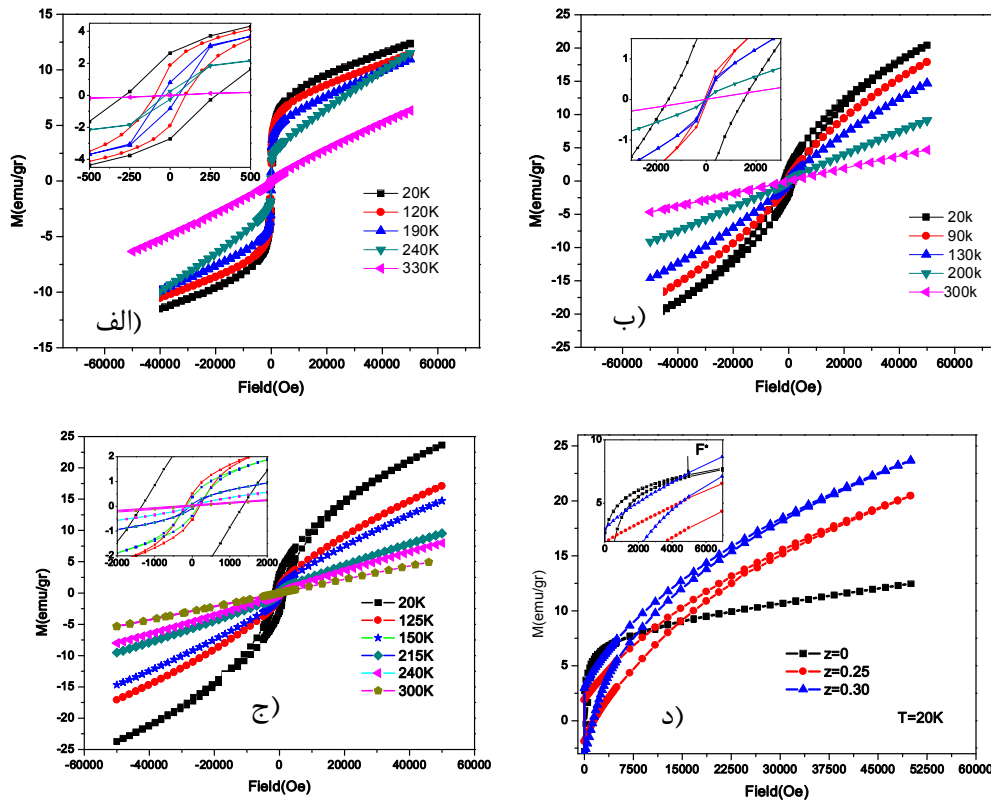


شکل ۵-۵۲: نمودار مقاومت الکتریکی بر حسب دما در حالت گرم شدن و سرد شدن نمونه (محور سمت چپ نمودار) نمودار پذیرفتاری نمونه $z=0.30$ در مدهای ZFC و FC در میدان 100 Oe (محور سمت راست نمودار).

همانطوریکه مشاهده می شود مقدار مغناطش نمونه ها نسبت به نمونه اصلی کاهش یافته است. مقدار مقاومت الکتریکی افزایش یافته و هیچ گونه پس ماندی در مقاومت الکتریکی دیده نمی شود. الگوی الگوی مقاومت الکتریکی شبیه رفتار عایق ها است. نمودارهای FC و ZFC الگویی مشابه رفتار مواد فرومغناطیس را نشان می دهد و براحتی می توان مشاهده کرد که حالت نظم بار در این نمونه ها دیده نمی شود. در این وضعیت ممکن است که درصدی از حالت نظم بار در ترکیب باقی مانده باشد و ماده کاملاً فرومغناطیس نشده باشد. در نمودار ZFC نمونه ها قله هایی که در شکل ۵-۵۱ و ۵-۵۲ با T_1 و T_2^* نشان داده شده، مشاهده میشود که در ادامه در مورد علت آن اشاره شده است. در واقع جایگزینی یونهای Co در ترکیب، ترتیب یونهای Mn^{3+} و Mn^{4+} که به صورت منظم شکل گرفته بودند، را به هم می زند و در کنار هم قرار گرفتن یونهای کبالت با ظرفیتهای مختلف حالتیهای مغناطیسی ماده را عوض می کند. به منظور بررسی اثرات این جایگزینی و تشخیص نوع فاز مغناطیسی ایجاد شده در ترکیب اندازه گیری مغناطش بر حسب میدان در دماهای مختلف انجام شد (شکل ۵-۵۳). همانطوریکه در این شکل دیده می شود شکل نمودارهای پسماند برای نمونه های آلایش شده، به صورت شکل حرف انگلیسی k می باشد. این بدان معناست که با افزایش میدان اعمالی تا ۵ تسلا هم مغناطش ماده به حالت اشباع نرسیده است. رفتار اشباع در مواد فرومغناطیس دیده می شود. در واقع با افزایش درصد آلایش مقدار میدان وادارندگی و مساحت زیر نمودار حلقه پسماند افزایش یافته و به نظر میرسد که سیستم رفتاری شبیه شیشه اسپینی دارد. همانطوریکه مشاهده می شود در میدانهای اعمالی کم در نمونه بدون آلایش مقدار مغناطش از دو نمونه دیگر بیشتر است (شکل ۵-۵۳ (د)) ولی با افزایش میدان اعمالی (بزرگتر از 4500 Oe) اسپین های ترکیبات آلایش یافته که به صورت خوشه ای^۱ شکل گرفته اند، با حرکت دیواره ی حوزه های مغناطیسی و نزدیک شدن و به هم پیوستن حوزه ها با میدان همسو شده اند که البته به دلیل وجود

¹ Cluster

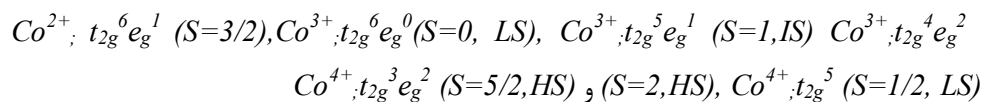
حالت شیشه‌ای اسپین‌ها به اشباع نرسیده‌اند. پهن بودن حلقه پسماند نیز تفاوت فاز مغناطیسی نمونه‌های آرایش داده شده را با نمونه‌ی بدون آرایش نشان می‌دهد.



شکل ۵-۵: نمودارهای مغناطش نمونه‌ها بر حسب میدان در دماهای مختلف. الف) $z=0$ ، ب) $z=0.25$ ، ج) $z=0.30$ ، د) مغناطش بر حسب میدان نمونه‌ها در دمای 20 K

با جایگزینی یونهای کبالت در جایگاه منگنز مطالب زیر جهت درک ویژگیهای مغناطیسی و الکتریکی باید مورد توجه قرار گیرد.

- یونهای منگنز در منگنیتها به صورت $Mn^{3+}; t_{2g}^3 e_g^1 (S=2)$ و $Mn^{4+}; t_{2g}^3 e_g^0 (S=3/2)$ با توجه به استوکیومتری (درصد عناصر) ماده مورد نظر توزیع می‌شوند. اما یونهای کبالت در ترکیبات می‌توانند با اسپینهای متفاوت ظاهر شوند که در زیر ذکر شده‌اند.



با جایگزینی این یونها در ترکیب، بجای پیوندهای $Mn^{+3}-O-Mn^{+4}$ پیوندهای دیگری مانند $Co^{3+}-O-Co^{+3}$ ، $Co^{4+}-O-Mn^{+3}$ ، $Co^{4+}-O-Mn^{+4}$ ، $Co^{3+}-O-Mn^{+3}$ ، $Co^{3+}-O-Mn^{+4}$ شکل می گیرند. تعداد پیوندهای تشکیل شده با یون کبالت به میزان آرایش بستگی دارد، اما نوع پیوندها بسیار پیچیده می باشد.

در منگناتنها انرژی جفت شدگی هوند^۱ از انرژی حاصل از میدان بلوری^۲ بیشتر است ولی در کبالتاینها^۳ این دو پارامتر در حد همدیگر هستند. لذا با افزایش آرایش و جایگزینی یونهای کبالت این دو پارامتر مهم نیز تحت تأثیر قرار می گیرد. چون در منگناتنها یونهای Mn در ترکیب در بالاترین وضعیت اسپینی در وضعیتی پایدار قرار می گیرند ولی در کبالتاینها حالتی مختلف اسپینی گزارش شده است [۱۵۶].

مطالعات قبلی در مورد برهم کنش بین یونهای Co نشان می دهد که یونهای کبالت با ظرفیتهای مختلف در ماده بصورت FM کوتاه برد جفت می شوند و برهم کنش یونهای Co با ظرفیتهای یکسان به صورت AFM می باشد [۱۶۱، ۱۶۲].

بنابراین برهم کنش ضعیفی بین یونهای Co در ماده به وجود می آید. لذا این مواد نمی توانند حالت مغناطیسی ماده را کاملاً به فرومغناطیس تبدیل کنند. علاوه بر این رقابتهای موجود بین $Co^{3+}-O-$ Mn^{+4} که بصورت برهم کنش ابرتبادلی و $Mn^{3+}-O-Mn^{+4}$ که به صورت برهم کنش تبادل دوگانه می باشد، حالت شیشه ای (اسپین یا خوشه) را بوجود می آورد.

قله های پهن (شانه) در نمودار ZFC نمونه های آرایش شده که با T_1^* و T_2^* نشان داده شده، مربوط به برهم کنش های یونهای کبالت با ظرفیت یکسان ولی با حالتی اسپینی متفاوت (HS, IS, LS)

¹ Hund Coupling Energy

² Crystal Field splitting Energy

³ Cobaltates

می باشد که بصورت *AFM* جفت شده اند که به صورت شانه هایی در اندازه گیری مغناطش در نمونه

ها خود را نشان می دهند. مشابه این رفتار توسط ژانگ نیز گزارش شده است [۱۲۲].

برای تایید رفتار شیشه ای نمونه ها روشهای تجربی وجود دارد که می توان به بررسی رفتار دینامیکی ساختار های مغناطیسی و اثر گذر زمان اشاره کرد.

در این بخش به بررسی اثر گذر زمان در مد *FC* و *ZFC* برای نمونه ی $z=0/30$ می پردازیم. جهت انجام این آزمایش در مد *ZFC* ابتدا نمونه را از دمای $300K$ تا دمای $40K$ در غیاب میدان سرد کردیم. سپس 2000 ثانیه در این وضعیت صبر کرده و بعد از آن مغناطش بر حسب زمان تحت میدان $100 Oe$ اندازه گیری شد.

در مد *FC* نمونه در وضعیت سرد شدن در میدان $100Oe$ اعمال و پس از 2000 ثانیه صبر کردن میدان خاموش و مغناطش بر حسب زمان اندازه گیری شد. ژانگ^۱ رابطه مغناطش با زمان $M(t)$ را برای سیستم های شیشه ای در مد *FC* و *ZFC* به صورت معادله های زیر ارائه کرده است [۱۶۳].

$$M(t) = M_0 - M_r \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_r}\right)^{1-n}\right] \quad (5-5)$$

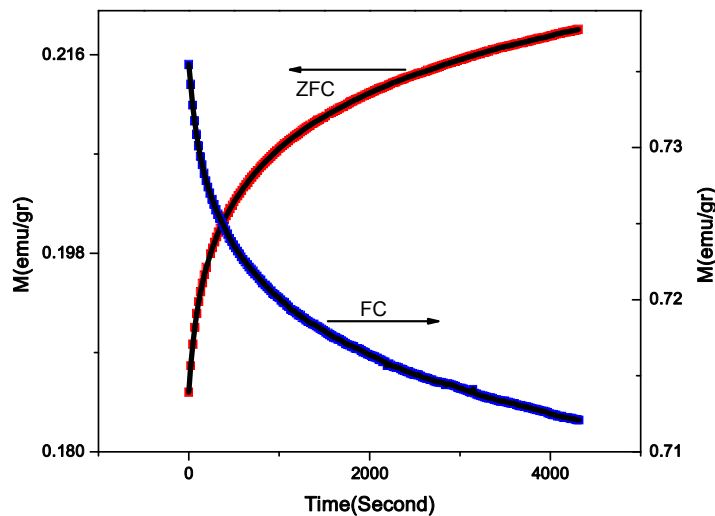
$$M(t) = M_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_r}\right)^n\right] \quad (6-5)$$

که در این معادلات M_0 پارامتری است که با مولفه *FM* ذاتی نمونه مرتبط است، M_r مغناطش باقیمانده و τ_r زمان واهلش می باشد. اندازه M_r و τ_r به دما و زمان صبر کردن وابسته است و n پارامتری ثابت است که اندازه آن به دمای صبر کردن بستگی دارد.

شکل ۵-۵ نمودار مغناطش بر حسب زمان را برای نمونه $z=0/30$ نشان می دهد. همانطوریکه مشاهده می شود یک تقارن آینه ای برای نمودار *FC* و *ZFC* می توان مشاهده کرد. پس از برازش داده های تجربی با معادله ۵-۵ و ۶-۵ مقادیر پارامترها محاسبه شده است. مقادیر emu/gr $0/22 = M_0$ ، $0/04 = M_r$ ، $1485 s = \tau_r$ و مقدار $n=0/5$ با برازش بدست آمد.

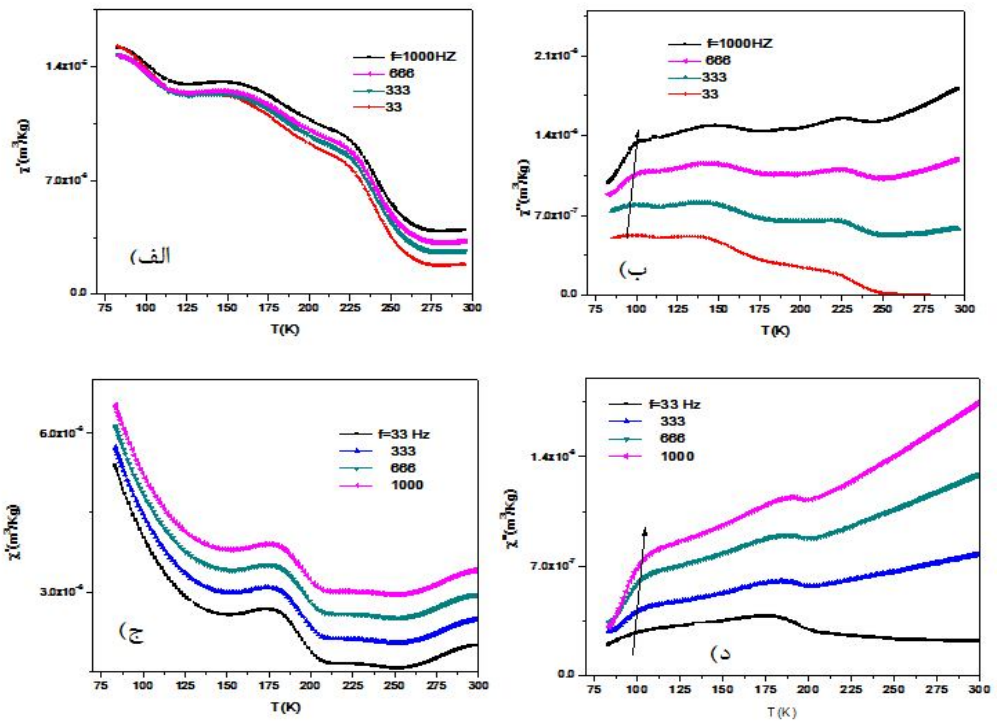
¹ Tang

مقادیر عددی به دست آمده که تقارن آینه ای این دو معادله را تضمین می کند، نشانه ای از وجود رفتار شیشه ای در این ماده می باشد. این رفتار به دلیل وجود ناکامی های مغناطیسی در ماده ناشی از رقابت برهم کنشهای ایجاد شده ی FM و AFM است.



شکل ۵-۵: نمودار مغناطش بر حسب زمان در دو مد ZFC و FC برای نمونه $z=0.30$

در ادامه رفتار دینامیکی ساختار مغناطیسی نمونه های آرایش شده را با اندازه گیری پذیرفتاری متناوب بررسی کرده ایم. شکل ۵-۵ مولفه موهومی و حقیقی پذیرفتاری متناوب را برای نمونه های آرایش داده شده نشان می دهد. همانطوریکه در شکل دیده می شود در قله اطراف دمای $100 K$ برای هر دو نمونه وابستگی فرکانسی دیده می شود. یعنی در مولفه ی موهومی پذیرفتاری نمونه ها با افزایش فرکانس اعمالی قله های وابسته به دمای بالا جابجا می شوند که این رفتار مرسوم در سیستمهای شیشه ای می باشد. بنابراین این اندازه گیری نیز وجود رفتار شیشه اسپینی در ماده را تأیید می کند.

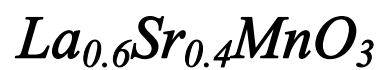


شکل ۵-۵۵: نمودار پذیرفتاری موهومی و حقیقی الف و ب (نمونه $Z=0/25$ ج و د) نمونه $Z=0/30$

فصل ششم

ساخت، اندازه گیری و تحلیل نتایج

منگنایت



۱-۶ ساخت نمونه های منگنیت $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$

برای ساخت نمونه های نانومگنیت $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ از روش سل ژل احتراقی کمک گرفته شد. همانطوریکه در بخش آماده سازی منگنیت‌های لایه ای اشاره شد، از نیتراهای استرانسیوم، لانتانوم، منگنز به نسبت درصد عناصر مورد نیاز برای ساخت منگنیت و همچنین اسید سیتریک و اتیلن گلیکول به عنوان عامل کمپلکس ساز و عامل پلیمر ساز به نسبت‌هایی که در بخش ۵-۱ به آن اشاره شد استفاده شد. در این بخش محلول مواد را به صورت ۰/۰۸ مولار و با $pH = 6-7$ آماده شد. جزئیات مواد مورد استفاده در جدول ۱-۶ ذکر شده است.

جدول ۱-۶ مشخصات مواد اولیه جهت واکنش سل-ژل احتراقی

H_2O cc	$Sr(NO_3)_2$ gr	$La(NO_3)_2.6H_2O$ gr	$Mn(NO_3)_2.6H_2O$ gr	$C_6H_8O_7$ gr	$C_2H_6O_2$ cc	NH_3 cc	مقدار Ph
۲۵۰+۲۵۰	۱/۶۹۳۰۴	۵/۱۹۶۲	۵/۰۲۰۲	۸/۴۰۵۶	۷	۳/۵	۶-۷

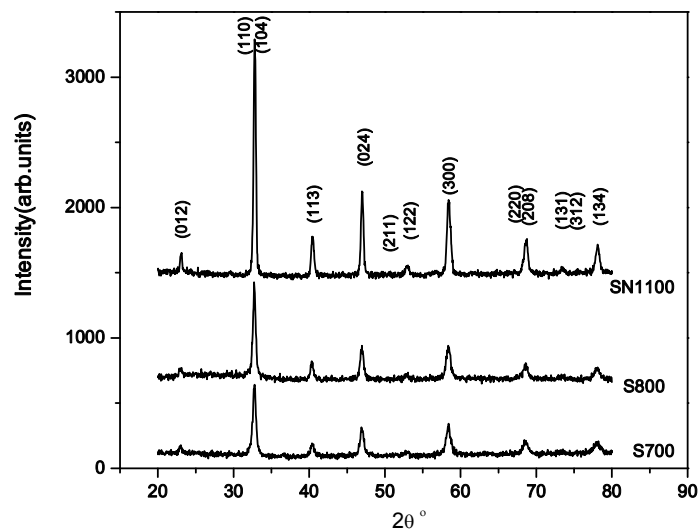
پس از مخلوط محلول مواد و محلول پایه و تنظیم pH ، محلولی شفاف ولی با رنگ قهوه ای کم رنگ به دست آمد. پس از این مرحله بشر حاوی سل در داخل حمام روغن و روی یک گرمکن گذاشته شد. دما روی ۱۰۰ درجه سانتی گراد تنظیم و به مدت ۱۴ ساعت در این وضعیت باقی ماند. پس از این مدت محلولی ویسکوز و شبیه عسل بوجود آمد. در طی این مرحله حالت های پف کردن در داخل بشرها بوجود آمده و گازهای حاصل از واکنش از محلول خارج شدند. تمام مراحل کار در زیر هود انجام پذیرفت. در این مرحله خشک کردن اولیه انجام شد. در ادامه دمای گرمکن روی ۱۵۰ درجه تنظیم شد که پس از حدود ۱۰ دقیقه احتراق صورت گرفت و پودر بسیار متخلخلی در درون بشر پدیدار شد. این پودر بسیار ترد و حالت خاکستر را داشت. حرارت دهی تا حدود ۵ ساعت ادامه داشت ولی پودر پس از احتراق کاملاً خشک شده بود. در ادامه، مرحله تکلیس در دمای ۵۰۰ درجه به مدت ۱۰ ساعت انجام شد. پس از به دست آمدن پودر سیاه رنگ، آسیاب دستی انجام شد و نمونه ها به صورت قرص آماده گشت. جهت مطالعات بعدی به اندازه کافی قرص ساخته شد. قرصها در دماهای

۷۰۰، ۸۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت کلوخه سازی شدند. جهت شناسایی، نمونه ها به صورت S700، S800 و SN1100 نامگذاری شدند. نمونه SN1100 به مدت ۱۰ ساعت کلوخه سازی شده است.

۲-۶ آنالیز ساختاری نمونه ها

طیف پراش پرتو ایکس نمونه ها در شکل ۶-۱ نشان داده شده است. آنالیز داده های بدست آمده با نرم افزار فول پروف نشان داد که در همه نمونه ها می توان محل قله های براگ را توسط ساختار رمبوهدرال با گروه فضایی $R\text{-}3C$ اندیس گذاری کرد. همانطوریکه در این شکل مشاهده می شود هیچ ناخالصی در نمونه ها مشاهده نمی شود و افزایش دمای کلوخه سازی شدت قله ها را افزایش داده است که این می تواند گواهی بر بهبود خواص بلوری و اثر اندازه ی دانه ها باشد.

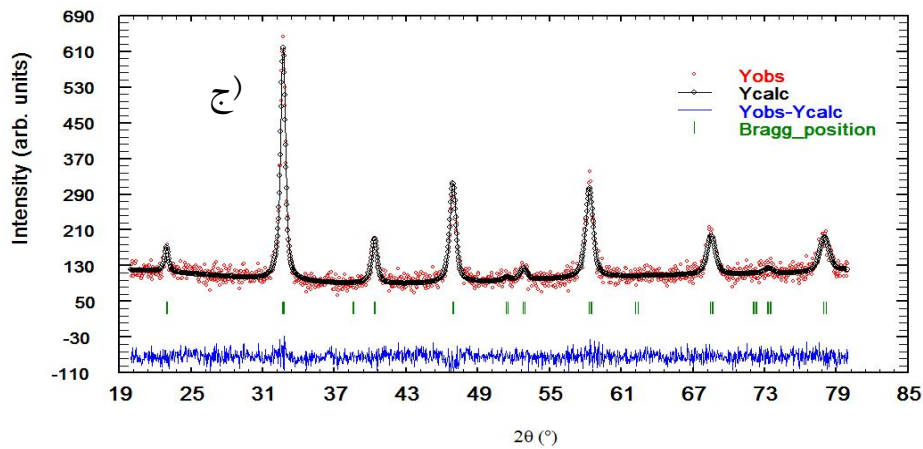
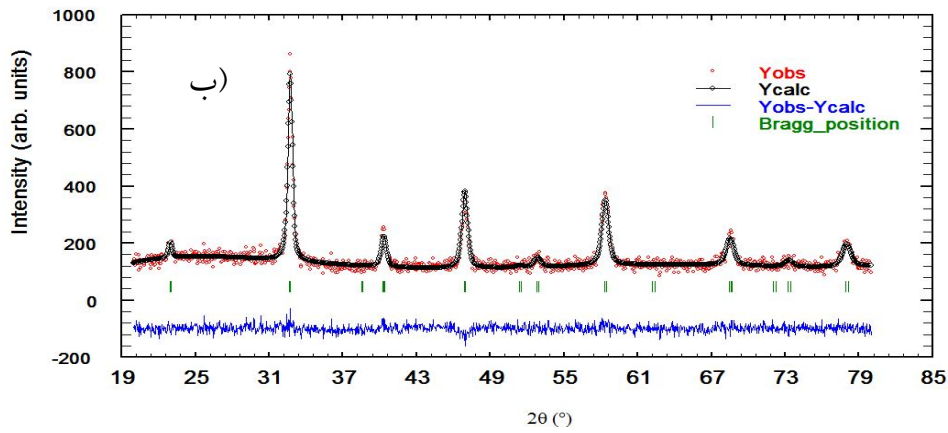
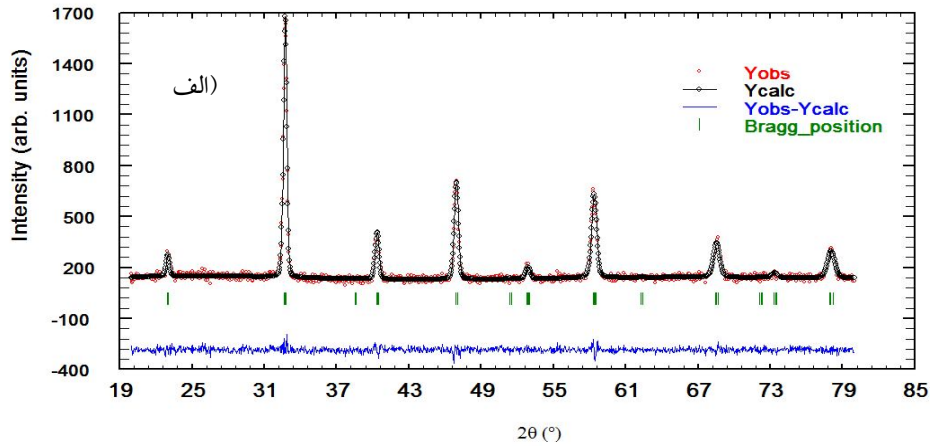
تحلیل ریتولد در شکل ۲-۶ نشان داده شده است.



شکل ۶-۱: طیف پراش پرتو ایکس نمونه ها.

نتایج تحلیل ریتولد برای کلیه نمونه ها در جدول ۲-۶ ذکر شده است. از مقادیر به دست آمده می توان مشاهده کرد که حجم یاخته واحد با افزایش دمای کلوخه سازی افزایش یافته و ثابتهای شبکه

نیز اندکی دچار تغییر شده اند. همچنین در این جدول مقادیر اندازه دانه ها با استفاده از فرمول شرر و برای قله واقع در $2\theta = 32/67^\circ$ ، پراش از دسته صفحات (۱۱۰) محاسبه شده است.



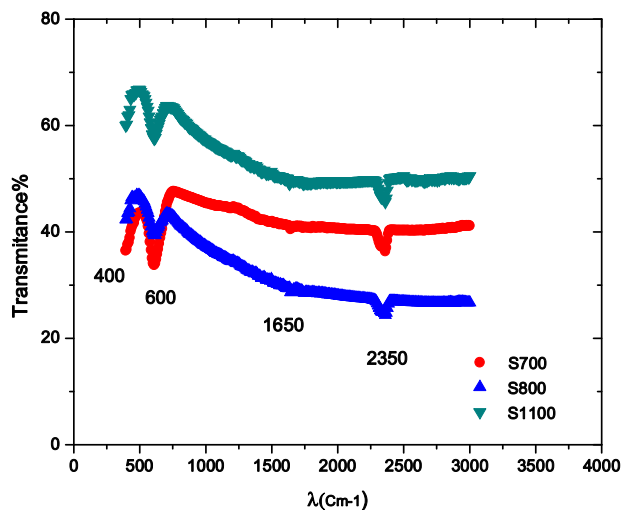
شکل ۶-۲: تحلیل ریتولد مربوط به پرتو ایکس نمونه ها. الف) $SN=100$ (ب) $SN=800$ (ج) $SN=700$.

جدول ۶-۲: مقادیر محاسبه شده ثابتهای شبکه نمونه های LSMO.

نام نمونه	$a = b$ (Å)	c (Å)	$V(\text{Å})^3$	$FWHM$ (110)	D (nm)
SN1100	۵/۴۸۳۱	۱۳/۴۲۱۱	۳۴۹/۴۳۸	۰/۳۴۱	۲۶/۹۸
S800	۵/۴۷۸۸	۱۳/۴۲۰۳	۳۴۸/۸۷	۰/۴۲۸۹	۲۱/۴۶
S700	۵/۴۷۹۰	۱۳/۴۱۰۶	۳۴۸/۶۵	۰/۴۷۸	۱۹/۲۵

۳-۶ بررسی طیف FT-IR نمونه ها

به منظور دستیابی به اطلاعات نوع پیوندهای موجود در ترکیبات شیمیایی می توان از داده های به دست آمده از طیف FT-IR استفاده کرد. این طیف که به صورت یک منحنی است چگونگی جذب انرژی توسط نمونه را در طول موجهای مختلف نشان می دهد و با توجه به محل جذب، نوع پیوندها مشخص می شود. شکل ۳-۶ طیف FT-IR نمونه ها را نشان می دهد.



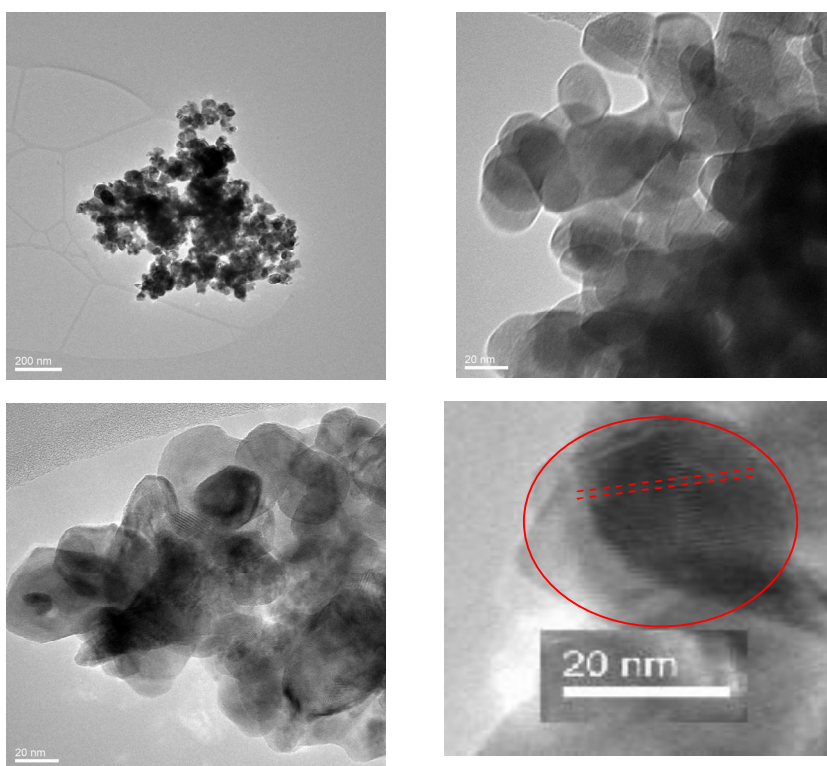
شکل ۳-۶: طیف FT-IR مربوط به نمونه ها.

در طیف مربوط به نمونه ها دو قله در ۱۶۵۰ cm^{-1} و ۲۳۵۰ cm^{-1} دیده می شود که به ترتیب مربوط به $KBr(H_2O)_n$ و CO_2 می باشد. در طیف تمام نمونه ها، قله هایی در محل ۴۰۰ cm^{-1} و ۶۰۰ cm^{-1} بر سانتی متر مشاهده می شود. همانطوریکه قبلاً اشاره شد این دو مد فعال مربوط به نوسان پیوند $Mn-O-Mn$ است. مد ν_3 که در محل ۶۰۰ cm^{-1} ظاهر می شود مربوط به مد کششی است در

حالی که مد ۱۴ مد خمشی مربوط به این ساختار می باشد [۱۲۵-۱۲۷، ۱۶۴]. هر دو قلّه اشاره شده در نمونه ها ظاهر شده است که این گواهی بر تشکیل درست پیوند های موجود در ترکیب منگنایت می باشد. تفاوت طیف این نمونه ها با طیف نمونه های دولایه ای که در بخش ۵-۲-۳ به آن پرداخته شد این است که هیچ گونه جداسدگی در مد کششی (مد ۱۴) دیده نمی شود.

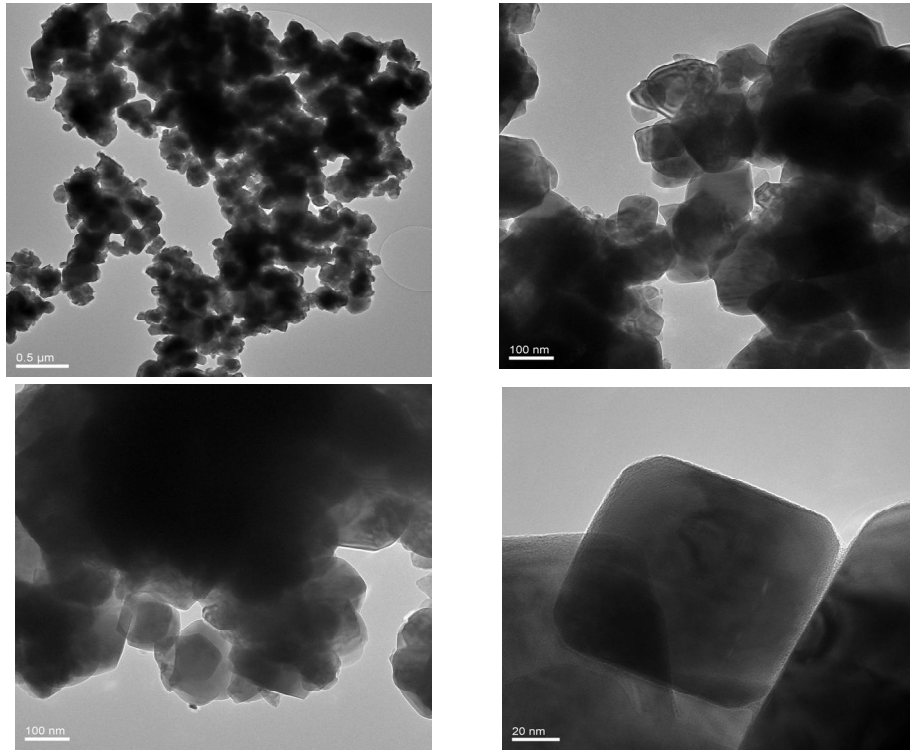
۴-۶ بررسی تصویر TEM نمونه ها

به منظور برآورد اندازه ذرات نمونه ها از آنالیز TEM استفاده شد.

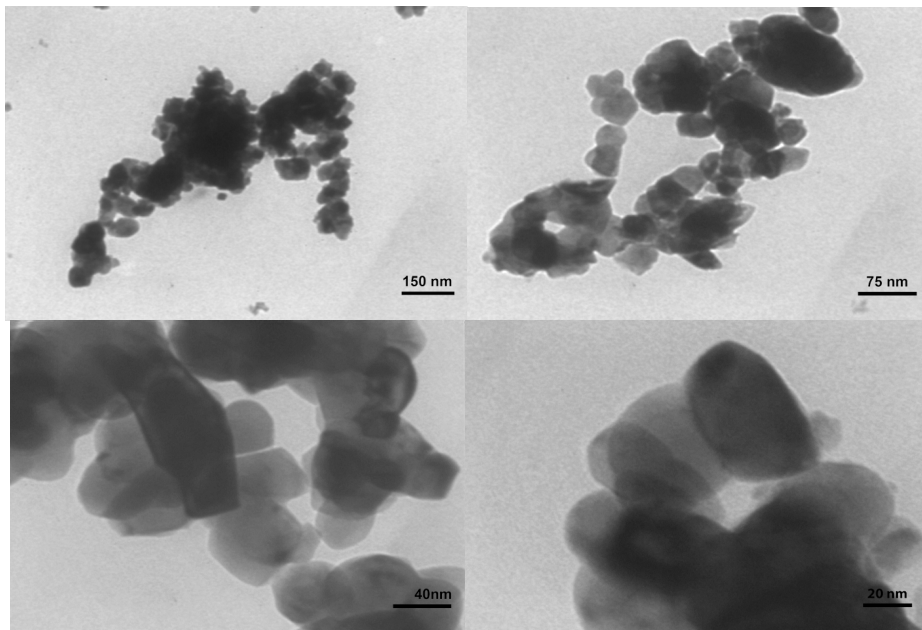


شکل ۴-۶: تصویر TEM مربوط به نمونه S700 با مقیاسهای مختلف.

همانطوریکه از تصاویر TEM مشاهده می شود، نمونه های S700، S800 و SN1100 دارای اندازه های ذرات نانومتری بوده و اندازه آنها حدود ۲۰، ۴۰ و ۱۰۰ نانومتر می باشد. با احتساب اندازه دانه ها که از طریق رابطه شرر به دست آمد، می توان دید که ذرات S800 و SN1100 از چند بلورک و نمونه S700 به طور تقریبی از یک دانه تشکیل شده است. شکل ۴-۶ (پایین سمت راست) نیز این نکته را تأیید می کند که در این تصویر، صفحات بلوری به طور منظم در یک ذره مشاهده می شود.



شکل ۵-۶: تصویر TEM مربوط به نمونه S1100 با مقیاسهای مختلف.



شکل ۶-۶: تصویر TEM مربوط به نمونه S800 با مقیاسهای مختلف.

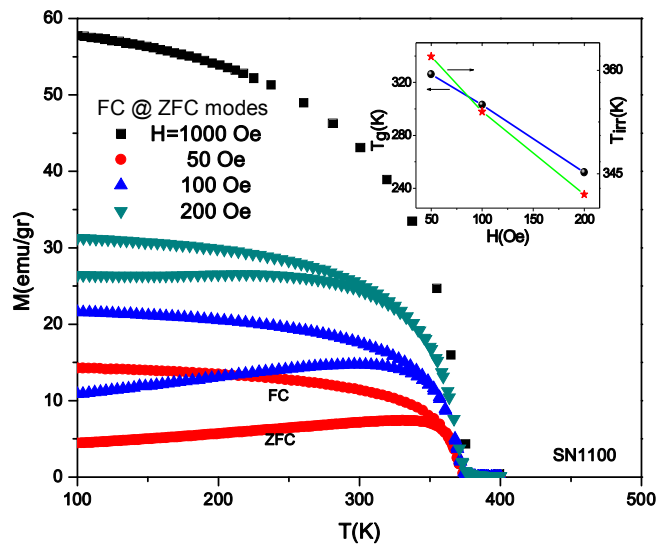
۶-۵ بررسی خواص مغناطیسی نمونه ها

به منظور درک رفتار مغناطیسی نمونه ها و وابستگی آنها با اندازه های ذرات، اندازه گیری های پذیرفتاری متناوب و مستقیم روی نمونه ها انجام شد. از روی این اندازه گیری ها می توان دمای گذار مغناطیسی و اثرات کاهش اندازه دانه ها روی اندازه مغناطش و تأثیر آن روی دمای گذار مغناطیسی را بررسی کرد. همانطوریکه در بخش ۳-۱-۵ اشاره شد، منگنیت $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ دارای گذار های فاز متنوعی می باشد و این ترکیب به ازای مقدار $x=0.4$ دارای دمای گذار کوری حدود ۳۸۰ کلوین می باشد، یعنی ماده زیر این دما فاز فرومغناطیس دارد. این ویژگی خاص باعث شده است که مطالعات مربوط به منگنیت $LSMO$ در بازه $0.45 < x < 0.7$ با ساختارهای لایه نازک، بس بلوری و نانو ذرات بسیار مورد توجه قرار گیرد.

۶-۵-۱ اندازه گیری مغناطش

شکل ۶-۷ نتایج اندازه گیری مغناطش نمونه $SM1100$ را در مد FC و ZFC و در میدان های مختلف ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰ و اورستد نشان می دهد. همانطوریکه مشاهده می شود با کاهش دما از 400 K ، مقدار مغناطش افزایش یافته و در دمایی خاص مقدار آن به حداکثر مقدار خود می رسد و سپس با شیب ملایمی کاهش می یابد. با افزایش میدان اعمالی در اندازه گیری مغناطش در هر دو مد، دمای ماکزیمم به سمت دماهای پایین تر جابه جا شده و همچنین مقدار مغناطش نیز افزایش یافته است. همانطوریکه در بخش ۳-۳-۲ اشاره شد الگوی مغناطش از رقابت بین سه پارامتر انرژی گرمایی، انرژی ناهمسانگردی و انرژی تبدالی که در نانوذرات برهم کنشی دیده می شود، شکل می گیرد. در واقع در مرحله سرد کردن در مد ZFC سهم انرژی گرمایی کاهش یافته و در دمایی خاص مقدار آن از حد انرژی ناهمسانگردی کمتر خواهد شد. در این زمان مغناطش ذرات در راستای آسان و یا نزدیک به آن یخ می زنند. اعمال میدان کوچک در حین اندازه گیری نیز نمی تواند بر سد پتانسیل غلبه کند تا مغناطش را در راستای خود قرار دهد لذا مغناطش نمونه ضعیف است. اما با افزایش دما سهم انرژی گرمایی افزایش یافته و این می تواند باعث تحریک مغناطش ذرات شود تا با

سد پتانسیل رقابت کند. بنابراین در یک دمای خاص (دمای قفل شدگی - دمای یخ زدگی T_B) بر آن غلبه می کند و مغناطش ذرات را از حالت یخ زده خارج می کند. در این حالت گشتاور مغناطیسی ذرات با میدان هم راستا شده و مغناطش به یک مقدار بیشینه می رسد.

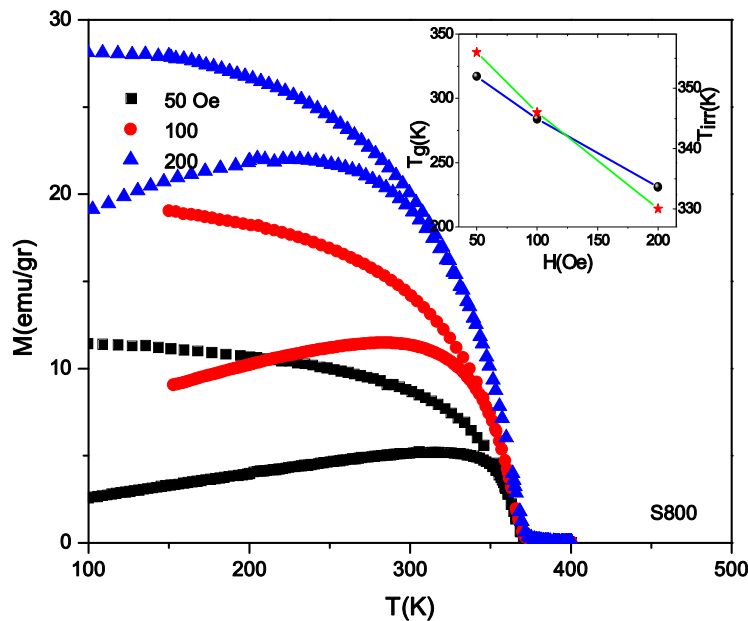


شکل ۶-۷: نمودار مغناطش بر حسب دما مربوط به نمونه SN1100 در میدانهای مختلف و در مدهای FC و ZFC. داخل نمودار: نمودار وابستگی دمای بازگشت ناپذیری و دمای قفل شدگی بر حسب میدانهای مختلف اعمالی.

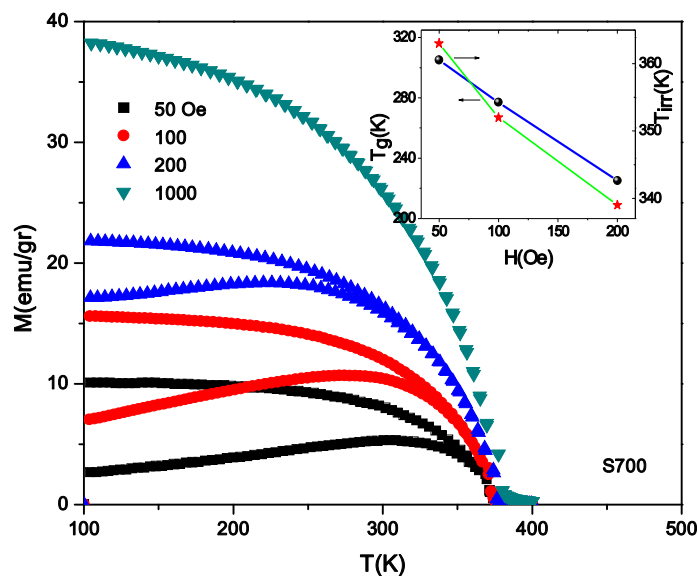
در فرآیند FC میدان اعمالی در حین سرد کردن گشتاور مغناطیسی ذرات را با خود هم جهت کرده و در نتیجه هنگام مرحله گرم کردن نمونه و در دماهای پایین تر از دمای بلوکه شدن مغناطش مقدار نسبتاً بزرگتری نسبت به حالت ZFC دارد. با افزایش دما تا T_B ، مغناطش به مقدار متناظر در مد ZFC نزدیک می شود. در دمای T_B و یا بالاتر از آن، منحنی های مغناطش در دو مد ZFC و FC در دمای T_{irr} بهم می رسند. اگر توزیع ذرات یکنواخت باشد و بین آنها برهم کنش نباشد، این دما به T_B نزدیک است اما نتایج تجربی نشان می دهد که در ذرات برهم کنشی مقدار T_{irr} از T_B بیشتر می باشد. همچنین در شکل ۶-۷ (داخل شکل) مشاهده می شود که با افزایش میدان اعمالی دو مقدار T_B و T_{irr} به سمت دماهای کمتر جابجا شده اند. به نظر می رسد که با افزایش میدان اعمالی

خارجی به انرژی گرمایی کمتری جهت چرخاندن مغناطش ذرات از راستای آسان آنها در جهت میدان نیاز باشد، لذا در دماهای پایین تر این اتفاق رخ می دهد. همچنین با اعمال میدان ۱۰۰۰ اورستد نمودار ZFC و FC کاملاً روی هم افتاده اند. این بدان معناست که این مقدار میدان کافی است که حتی در مد ZFC هم بتواند بر سد پتانسیل موجود برای چرخاندن مغناطش ذرات غلبه کند.

شکل های ۶-۸ و ۶-۹ اندازه گیری مغناطش برای نمونه های $S800$ و $S700$ در میدان های مختلف و در دو مد ZFC و FC را نشان می دهد. الگوی مغناطش برای این دو نمونه مشابه نمونه $S1100$ می باشد. در همه ی نمونه ها وابستگی دمای بازگشت ناپذیری و قفل شدگی به میدان دیده می شود که این می تواند به علت وجود بی نظمی های ایجاد شده در سطح نانوذرات باشد که در بخش ۳-۳-۲ از آن به ایجاد ناکامی های مغناطیسی و به تبع آن رفتاری مشابه رفتار شیشه اسپینی در سطح ذرات یاد شده است [۱۶۵،۴۲].

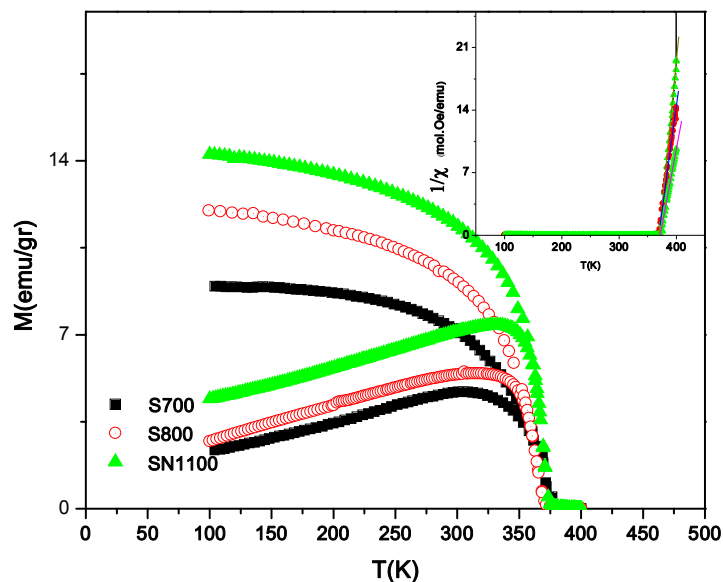


شکل ۶-۸: نمودار مغناطش بر حسب دما مربوط به نمونه $S800$ در میدانهای مختلف و در مدهای ZFC و FC .
 تصویر الصاقی: نمودار دمای بازگشت ناپذیری و دمای قفل شدگی بر حسب میدانهای مختلف اعمالی بر نمونه.



شکل ۶-۹: نمودار مغناطش بر حسب دما مربوط به نمونه *S700* در میدانهای مختلف و در مدهای *ZFC* و *FC*.
 داخل نمودار: نمودار دمای بازگشت ناپذیری و دمای قفل شدگی بر حسب میدانهای مختلف اعمالی بر نمونه.
 به منظور مقایسه بهتر نتایج، نمودارهای مغناطش نانوذرات، مغناطش بر حسب دما برای ۳ نمونه که در میدان 50 Oe اندازه گیری شده اند، در شکل ۶-۱۰ نشان داده شده است.
 مشاهده می شود که با کاهش اندازه ی ذرات از 100 nm در نمونه $S1100$ تا 20 nm مقدار مغناطش کاهش یافته است که این موضوع را می توان با مدل مغزه - پوسته توجیه کرد. بر طبق این مدل مغناطش کل در روی پوسته تقریباً صفر می باشد. از آنجا که با کاهش اندازه ی ذرات نسبت سطح به حجم افزایش می یابد، لذا این موضوع باعث می شود که مغناطش کل ماده کاهش یابد. همچنین همانطوریکه مشاهده می شود دمای قفل شدگی با کاهش اندازه ذرات به سمت دماهای پایین تر منتقل شده است. همانطوریکه در فصل سوم (معادله ۳-۱۵) ارتباط دمای قفل شدگی با حجم ذرات اشاره شد، می توان گفت که با صرف نظر کردن از برهمکنش بین ذرات می توان مشاهده کرد که با کاهش اندازه ی ذرات، انرژی ناهمسانگردی کاهش می یابد و نتیجتاً دمای قفل شدگی نیز

به سمت دماهای پایین تر منتقل می شود. در واقع با کاهش انرژی ناهمسانگردی، به انرژی گرمایی کمتری جهت چرخش گشتاور مغناطیسی ذرات در راستای میدان نیاز می باشد.



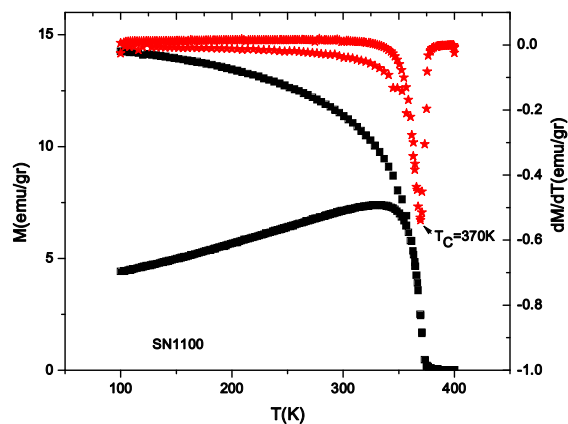
شکل ۶-۱۰: نمودار مغناطش بر حسب دما مربوط به نمونه ها در میدانهای مختلف و در مدهای ZFC و FC .

داخل نمودار: نمودار عکس پذیرفتاری بر حسب دما مربوط به نمونه ها.

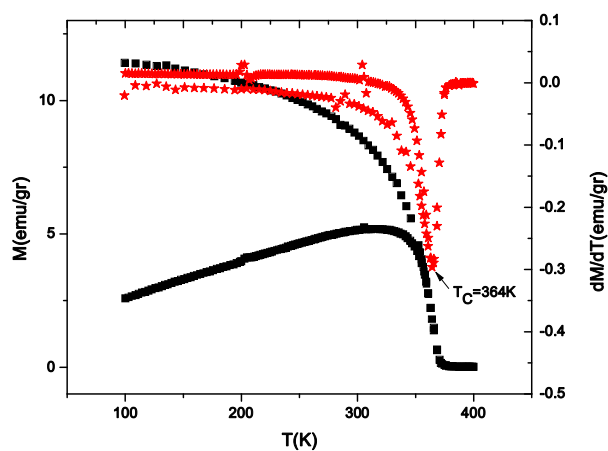
به منظور تعیین دمای کوری، نمودار مشتق مغناطش بر حسب دمای نمونه ها رسم و در شکل‌های ۶-۱۱ تا ۶-۱۲ نشان داده شده است. مقایسه دمای کوری نمونه ها نشان می دهد که با کاهش اندازه ذرات تغییر عمده ای در دمای کوری نمونه ها دیده نمی شود و با کاهش اندازه ذرات دمای کوری به صورت جزئی کاهش یافته است. در مطالعه ی مشابهی که لو^۱ و همکارانش روی نانومگناپت‌های $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ با ابعاد ذرات 85 nm ، 51 nm ، 32 nm انجام داده اند، نیز دمای کوری نمونه ها را به ترتیب 369 K ، 367 K ، 362 K گزارش کرده اند [۱۶۶]. البته باید به این نکته اشاره شود که نمودار مغناطش بر حسب دما در ناحیه گذار این نمونه ها، با کاهش اندازه ذرات دچار تغییر شده و شیب افزایشی آن کاهش می یابد. این موضوع به خوبی در شکل ۶-۱۰ دیده می شود. این موضوع به

^۱ Lu

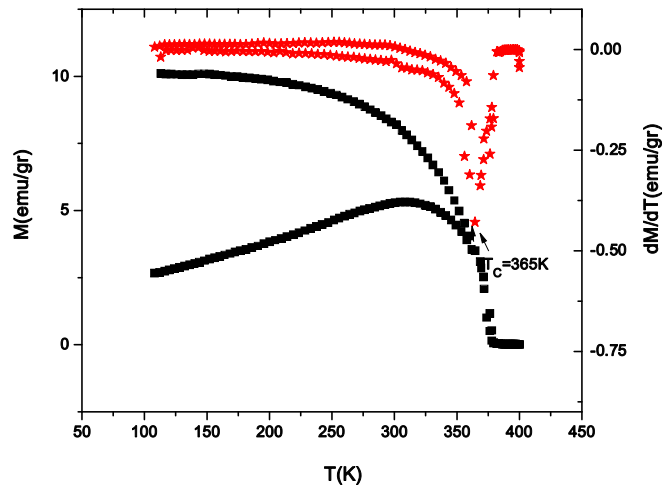
از بین رفتن نظم بلند برد و تشکیل نظم کوتاه برد ارتباط دارد که در بخش ۳-۳-۲ به آن اشاره شده است. در واقع در حالت کپه ای این دسته مواد حالت فرومغناطیس بلند برد رخ می دهد ولی با کاهش اندازه ذرات اثرات ناکامی روی پوسته ذرات باعث می شود که اسپین ها در حالتی بی نظم شکل بگیرند و لذا نظم مغناطیسی خالص ماده در خوشه هایی مغناطیسی بوجود آید و این موضوع حالت فرومغناطیس بلند برد را از بین می برد.



شکل ۶-۱۱: نمودار مغناطش بر حسب دما مربوط به نمونه S1100 در میدان ۵۰ اورستد و در مدهای FC و ZFC. سمت راست نمودار: نمودار مشتق مغناطش بر حسب دما به منظور تعیین دمای کوری.



شکل ۶-۱۲: نمودار مغناطش بر حسب دما مربوط به نمونه S800 در میدان ۵۰ اورستد و در مدهای FC و ZFC. سمت راست نمودار: نمودار مشتق مغناطش بر حسب دما به منظور تعیین دمای کوری.



شکل ۶-۱۳: نمودار مغناطش بر حسب دما مربوط به نمونه S700 در میدان ۵۰ اورستد و در مدهای FC و

ZFC. سمت راست نمودار: نمودار مشتق مغناطش بر حسب دما به منظور تعیین دمای کوری.

آنالیز پذیرفتاری مستقیم در بازه ی بالای دمای کوری روی داده های هر سه نمونه نشان

می دهد که نمودار $\chi = M/H$ بر حسب دما از رابطه کوری - وایس^۱ (رابطه ۲-۸) تبعیت می کند:

(داخل نمودار شکل ۶-۱۰) [۱۶۷].

که در رابطه ۲-۸ مقدار ثابت C با ممان مغناطیسی مؤثر. طبق رابطه ۶-۲ ارتباط دارد.

$$C = \frac{1}{3k_B} \mu_{eff}^2 \quad (۱-۶)$$

در این رابطه k_B ثابت بولتزمن و مقدار ممان مغناطیسی مؤثر در رابطه ۶-۲ از رابطه زیر به دست

می آید.

$$\mu_{eff} = \mu_B g \sqrt{S(S+1)} \quad (۲-۶)$$

با انتخاب داده های پذیرفتاری مغناطیسی نمونه ها در ناحیه پارامغناطیس که در شکل ۶-۱۰

نشان داده شده ، می توان برازش داده ها را با رابطه کوری- وایس انجام داد که در شکل ۶-۱۴ نشان

داده شده است. نتایج این برازش در جدول ۶-۳ ذکر شده است.

^۱ Curie-Weiss

در منگنایت $LSMO$ آرایش شده ظرفیت منگنز به صورت $La^{+3}_{1-x}Sr^{+2}_xMn^{+3}_{1-x}Mn^{+4}_xO_3$ ظاهر می شوند. در این ترکیب تنها یونهای مغناطیسی Mn^{+3} و Mn^{+4} در ایجاد گشتاور مغناطیسی ماده نقش دارند. مقدار این یونها بستگی به میزان آرایش استرانسیوم دارد. در نمونه های $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ با فرض اینکه اسپین یونهای منگنز با ظرفیت ۳+ و ۴+ به ترتیب $S_1=2$ و $S_2=3/2$ می باشند می توان گشتاور مغناطیسی موثر را به صورت زیر محاسبه کرد:

$$\mu_{tot}^2 = (1-x)\mu_{eff}^2(S_1) + (x)\mu_{eff}^2(S_2) \quad (3-6)$$

که از رابطه ۶-۲ می توان مقدار نظری گشتاور مغناطیسی یونهای Mn^{+3} و یونهای Mn^{+4} به صورت زیر محاسبه کرد:

$$\mu_{eff}(Mn^{+3}) = 2\mu_B \sqrt{2(2+1)} = 4.9\mu_B$$

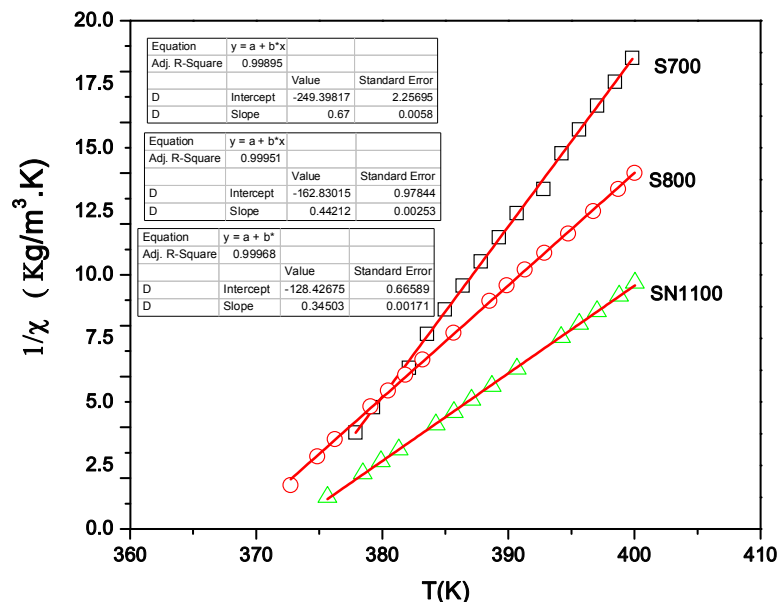
$$\mu_{eff}(Mn^{+4}) = 2\mu_B \sqrt{3/2(3/3+1)} = 3.87\mu_B$$

که در این محاسبات مقدار $g=2$ لحاظ شده است. با داشتن این مقادیر مقدار نظری گشتاور

مغناطیسی برای ترکیب منگنایت $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ از رابطه ۶-۳ بدست می آید:

$$\mu_{eff}^2 = 0.4 * (3.87)^2 \mu_B^2 + 0.6 * (4.97)^2 \mu_B^2$$

$$\mu_{compound}^{eff} = 4.54\mu_B$$



شکل ۶-۱۴: نمودار عکس پذیرفتاری بر حسب دما مربوط به نمونه ها در میدان ۵۰ اورستد و مد FC.

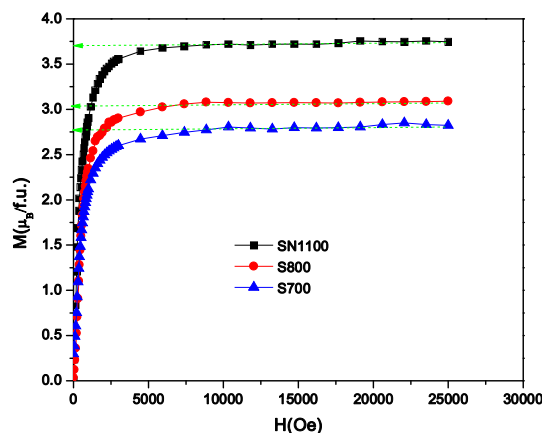
جدول ۶-۳: مقادیر بدست آمده از تحلیل داده ها با رابطه کوری- وایس برای نمونه های LSMO

نام نمونه	C (emu.K/mol)	Θ (K)	μ_{eff} μ_B	T_c (K)	M_{sat} μ_B	t nm
S700	$1/4715 \pm 0/0005$	367 ± 2	$3/431$	۳۶۵	$2/78$	۱/۰
S800	$2/2618 \pm 0/002$	368 ± 1	$4/254$	۳۶۴	$3/02$	۰/۶
S1100	$2/8982 \pm 0/0005$	$372 \pm 0/5$	$4/815$	۳۷۰	$3/70$	-

همانطوریکه از جدول ۶-۳ ملاحظه می شود مقدار تجربی به دست آمده از برازش داده ها با رابطه کوری- وایس برای نمونه با اندازه ذرات ۱۰۰ نانومتر به این مقدار نزدیک بوده و مقدار گشتاور مغناطیسی به دست آمده برای نمونه های با اندازه دانه های کوچکتر از مقدار نظری کمتر می باشد. این کاهش را می توان با مدل مغزه- پوسته توجیه کرد که طبق این مدل مقدار گشتاور مغناطیسی پوسته به دلیل بهم ریختن نظم اسپین ها، تقریباً صفر شده و این باعث می شود که سهم خالص گشتاور مغناطیسی ماده کاهش یابد.

نمودار مغناطش بر حسب میدان نمونه ها در دمای K ۲۰ اندازه گیری و در شکل ۶-۱۵ نشان داده شده است. مشاهده می شود که با کاهش اندازه ذرات، مغناطش اشباع نیز کاهش یافته است. مقادیر مغناطش اشباع بدست آمده در جدول ۶-۳ ذکر شده است. از طریق داده های بدست آمده از شکل ۶-۱۵ و معادله زیر می توان برآوردی از لایه ی مغناطیسی مرده ی ایجاد شده در این نمونه ها را بدست آورد [۱۶۸].

$$\frac{2t}{d} \approx 1 - \left(\frac{M_s(\text{bulk})}{M_s(\text{nano})} \right)^{1/3} \quad (۴-۶)$$

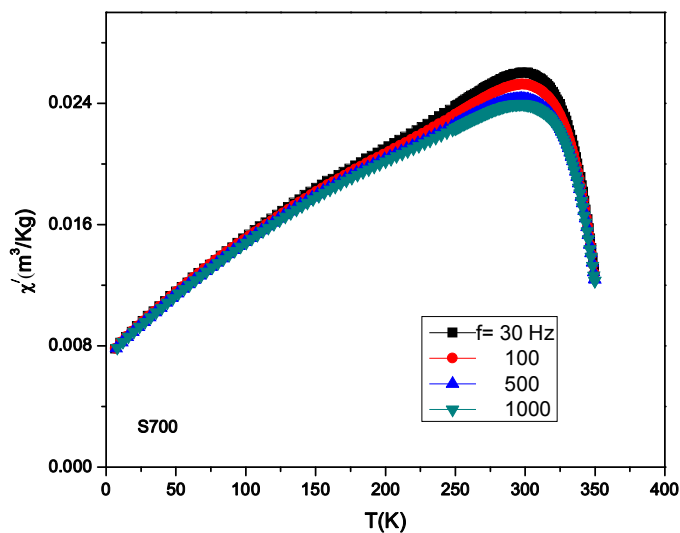


شکل ۶-۱۵: نمودار مغناطش بر حسب میدان مربوط به نمونه ها در دمای K ۲۰.

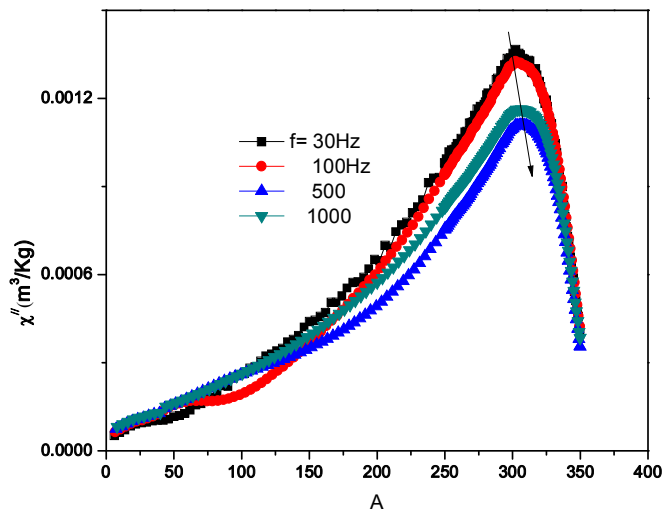
که در این رابطه t ضخامت لایه مرده ی مغناطیسی، d اندازه ذرات می باشد. با فرض مقدار مغناطش اشباع $SN1100$ به عنوان نمونه کپه ای (باید ذکر شود که اندازه گیری مغناطش بر حسب میدان برای نمونه ساخته شده با روش واکنش حالت جامد هم مقدار مغناطش اشباعی در حد نمونه $SN1100$ بدست آمده که در این رساله آورده نشده است) می توان مقدار ضخامت پوسته مرده مغناطیسی را برآورد کرد که در جدول ۶-۳ جمع آوری شده است. این مقدار به دست آمده در تطابق با نمونه های گزارش شده می باشد [۱۶۹ و ۱۷۰].

همانطوریکه در جدول ۶-۳ مشاهده می شود، مقدار ضخامت لایه ی مرده با کاهش اندازه ذرات، افزایش می یابد. این بدان معناست که با کاهش اندازه ذرات سهم مغناطش پوسته در مغناطش ماده

که از دو سهم مغناطش مغزه و مغناطش پوسته ($M_{TOT} = M_{Core} + M_{Shell}$) تشکیل شده است، افزایش می یابد. همانطوریکه قبلاً اشاره شد سهم مغناطش پوسته تقریباً صفر است ($M_{Shell} \approx 0$)، بنابراین مغناطش اشباع، مغناطش کل و گشتاور مغناطیس موثر ماده با ابعاد ذرات کوچکتر کاهش خواهد یافت که در نمونه های ساخته شده این موضوع دیده می شود. در ادامه رفتار دینامیکی ساختار مغناطیسی یکی از نمونه های نانومگناطیت *LSMO* با اندازه ذرات ۲۰ نانومتری (S700) را با اندازه گیری پذیرفتاری متناوب به کمک دستگاه *PPMS* بررسی کرده ایم. شکل ۶-۱۶ و ۶-۱۷ به ترتیب مولفه حقیقی و موهومی پذیرفتاری متناوب را برای نمونه مورد نظر نشان می دهد. همانطوریکه در شکل دیده می شود در قله اطراف دمای 305 K برای هر دو مولفه وابستگی فرکانسی دیده می شود. یعنی در مولفه موهومی پذیرفتاری نمونه ها با افزایش فرکانس اعمالی قله های وابسته به دمای بالا جابجا می شوند که این رفتار نوعی در سیستم های ابرپارامغناطیس/ ابرشیشه ای می باشد. به منظور تشخیص رفتار برهم کنشی یا غیر برهم کنشی نانوذرات و همچنین رفتار ابر شیشه اسپینی یا ابرپارامغناطیسی می توان از سه مدل پدیده شناسی نیل-براون، وگل فولچر و مدل بحرانی کند کردن آرام (*CSD*) استفاده کرد.

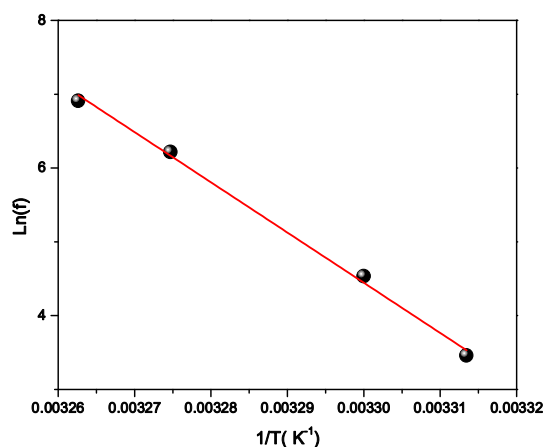


شکل ۶-۱۶: نمودار مولفه حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب دما مربوط به نمونه S700.



شکل ۶-۱۷: نمودار مولفه موهومی پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب دما مربوط به نمونه ۷۰۰S.

برای ذرات غیر برهم کنشی، وابستگی دمای قفل شدگی به فرکانس با مدل نیل-براون توصیف می شود (رابطه ۳-۱۸). با استفاده از داده های تجربی نمودار مولفه موهومی پذیرفتاری و رسم نمودار $\ln f$ بر حسب $1/T$ کمیت های مرتبط با مدل نیل-براون را محاسبه کردیم.



شکل ۶-۱۸: نمودار $\ln f$ بر حسب $1/T$ مربوط به نمونه ۷۰۰S.

کمیت های E_a و τ_0 از برازش داده ها برآورد و در جدول ۶-۴ ذکر شده است. مقدار τ_0 در نمونه های ابرپارامغناطیس در حدود 10^{-13} s - 10^{-9} s است. مقدار به دست آمده از این برازش مقداری غیر

فیزیکی می باشد. بنابراین به نظر می رسد بین ذرات برهم کنش وجود دارد. همچنین با کمک رابطه (۳-۱۵) $(T_B = KV/25K_B)$ می توان مقدار دمای قفل شدگی را تخمین زد. در محاسبه ی این دما از مقدار $K = 1/18 \times 10^{-4} \text{ erg/cm}^3$ (ثابت ناهمسانگردی مغناطیسی) *LSMO* استفاده شده است [۱۷۱]. مقدار محاسبه شده، حدود 22 K می باشد که با داده های تجربی نمونه 5700 اختلاف زیادی دارد. لذا این محاسبه نیز نشان می دهد که بین ذرات برهم کنش وجود دارد. در واقع برهم کنش بین ذرات باعث می شود که دمای قفل شدگی به سمت دماهای بالاتر جابجا شود [۱۶۴].

برای توصیف رفتار دینامیکی ذرات مغناطیسی برهم کنشی می توان از مدل وگل-فولچر^۱ استفاده کرد که توسط رابطه (۳-۱۹) بیان می شود.

به منظور محاسبه ی کمیت های مرتبط با این مدل نمودار $\ln f$ بر حسب $1/T - T_0$ رسم کرده و از طریق برازش خطی با مقدار R^2 بسیار نزدیک به ۱، کمیت T_0 ، E_a و τ_0 را محاسبه کردیم که در جدول ۴-۶ ذکر شده است. تطابق خیلی خوب داده های تجربی با مدل وگل-فولچر نشان می دهد که پدیده ی مشاهده شده در دمای قفل شدگی مربوط به نانوذرات برهم کنشی می باشد.

برای دسته بندی برهم کنش ذرات دستگاه های ابرپارامغناطیس و ابر شیشه اسپینی از دو کمیت مفید C_1 و C_2 دیگر که در رابطه ۳-۲۰ و ۳-۲۱ معرفی شده اند استفاده می شود.

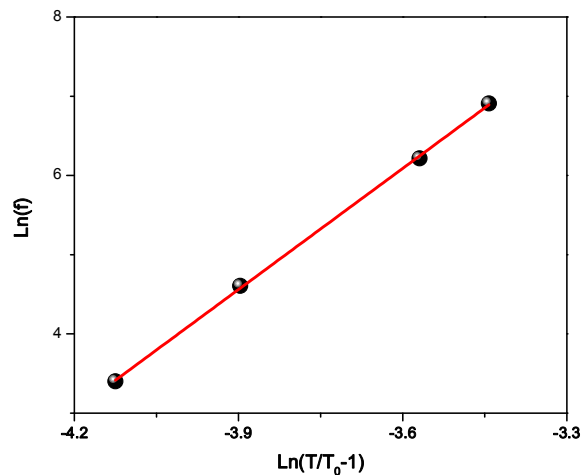
دورمان^۲ و همکارانش نشان دادند که برهم کنش ها بر پایه مقادیر C_1 و C_2 به سه دسته تقسیم می شوند [۱۷۲]. الف) غیر برهم کنشی: $0.13 < C_1 < 0.1$ و $C_2 = 1$ (ب) برهم کنش ضعیف: $0.06 < C_1 < 0.03$ و $0.06 < C_2 < 0.03$ (ج) برهم کنش متوسط تا قوی: $0.05 < C_1 < 0.02$ و $0.03 < C_2 < 0.07$ که مقادیر C_1 و C_2 با افزایش قدرت برهم کنش، کاهش می یابد [۱۷۳].

مقدار محاسبه شده C_1 و C_2 در جدول ۴-۶ نشان می دهد که برهم کنش قوی بین نانوذرات *LSMO* بر قرار است. همچنین امکان وجود رفتار شیشه اسپینی به کمک مدل بحرانی کند کردن آرام

¹ Vogel-Fulcher Law

² Doemann

بررسی شد. با کمک رابطه ۳-۲۲ و رسم نمودار $\ln f$ بر حسب $\ln(T-T_g/T_g)$ کمیت‌های مرتبط با این مدل را محاسبه کردیم.



شکل ۶-۱۹: نمودار $\ln f$ بر حسب $\ln(T/T_g-1)$ مربوط به نمونه ۷۰۰S.

با برازش داده های تجربی به دست آمده از نمودار مولفه موهومی پذیرفتاری کمیت‌های T_g دمای یخ زدگی، τ_0 زمان واهلش اتمی، ν نمای بحرانی برای طول همبستگی را محاسبه کردیم که این مقادیر در جدول ۴-۶ ذکر شده است. همانطوریکه مشاهده می شود مقدار τ_0 و ν در بازه پیش بینی شده دستگاههای شیشه اسپینی می باشد.

جدول ۴-۶: مقادیر بدست آمده از برازش با مدل ۳ برای نمونه ۷۰۰S

نام مدل	کمیت	
نیل - براون	$\tau_0 (s)$	$3/66 \times 10^{-100}$
	$E_a/k_B (K)$	۶۸۰۳۶
	R^2	۰/۹۹۹۲۱
وگل - فولچر	$T_0 (K)$	۲۹۱
	$\tau_0 (s)$	$3/55 \times 10^{-7}$
	$E_a/k_B (K)$	۱۲۳
	R^2	۰/۹۹۹۴۱
کمیت مستقل C_l	-	۰/۰۱۰۶
کمیت مستخرج از مدل وگل-فولچر	-	۰/۰۴۳

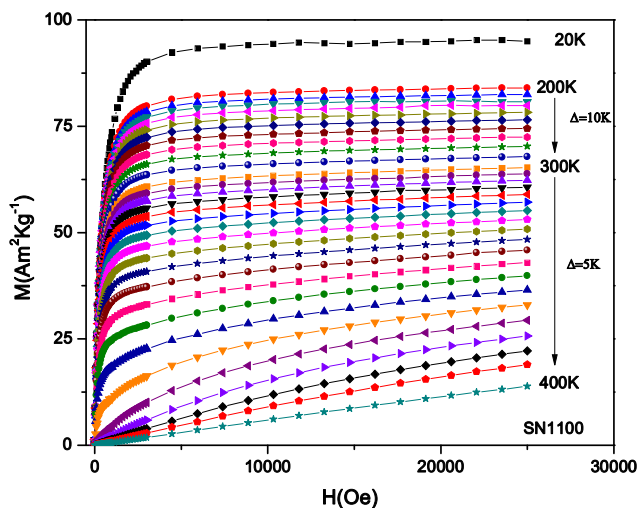
C_2		
بحرانی کند آرام	$T_g (K)$	۲۹۷
	$\tau_0 (s)$	$۲/۴۸ \times ۱۰^{-۱۱}$
	zv	۵/۱
	R^2	۰/۹۹۹۵۴

بنابراین نتایج برازش با مدل‌های نیل-براون و وگل-فولچر و مدل بحرانی کند آرام نشان می‌دهد که رفتار مغناطیسی ابرپارامغناطیس در دماهای بالا و شیشه اسپینی با برهم کنش قوی در دماهای پایین در نانوذرات وجود دارد.

۶-۶ بررسی خواص مغناطو گرمایی نمونه ها

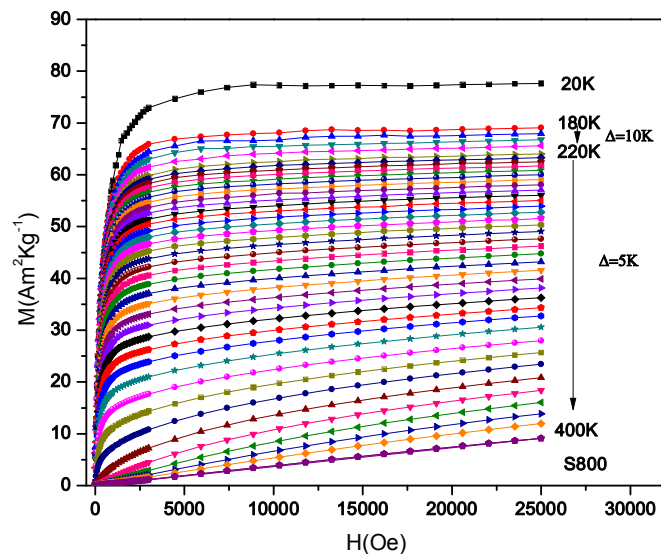
همانطوریکه اشاره شد یکی از موضوعات قابل توجه در زمینه مواد مغناطیسی بهره گیری از آنها در کاربردهای مرتبط با ترمودینامیک می باشد که از آن به عنوان یخچالهای مغناطیسی یاد می شود. در این حوزه تلاش می شود تا از سردسازی مغناطیسی بهره گرفت، تا شاید در آینده بتوان سیستم های تراکم گازی را کنار گذاشت. عموماً منگنایت های پروسکایتی به دلیل تغییرات زیاد مغناطش در حول و حوش دمای گذارشان، ویژگی های مغناطو گرمایی در خور توجهی دارند.

به منظور مطالعه ویژگیهای مغناطو گرمایی نانوذرات *LSMO*، اندازه گیری مغناطش بر حسب میدان روی نمونه های *SN1100* و *SN800* در گستره ی وسیعی از دماها انجام شد که در شکل ۶-۲۰ و ۶-۲۱ نشان داده شده است.



شکل ۶-۲۰: نمودار مغناطش هم دما بر حسب میدان مربوط به نمونه *SN1100* در گستره وسیعی از دما . از طریق رابطه ۴-۱۴ مقدار تغییر آنتروپی بر حسب دما برای هر دو نمونه محاسبه شده است. البته باید اشاره شود که مقدار عددی داخل انتگرال در واقع اختلاف مساحت زیر نمودار مغناطش بر حسب میدان در دمای T و $T+\Delta T$ می باشد(اندازه گیری در دو دمای متوالی در نمودار مغناطش بر

حسب میدان). بنابراین پس از به دست آوردن مساحت زیر نمودار تک تک منحنی ها برای میدان های خاص نمودار تغییر آنتروپی بر حسب دما را رسم کردیم.

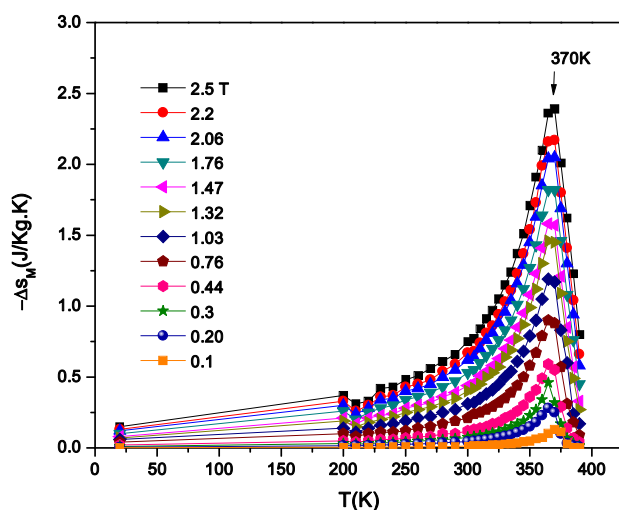


شکل ۶-۲۱: نمودار مغناطش هم دما بر حسب میدان مربوط به نمونه S800 گستره وسیعی از دما.

شکل های ۶-۲۲ و ۶-۲۳ نمودار های تغییر آنتروپی بر حسب دما و میدان را برای دو نمونه SN1100 و S800 نشان می دهد. همانطوریکه مشاهده می شود ویژگی متفاوت نظم مغناطیسی ناحیه پارامغناطیس $T > T_C$ و نظم فرومغناطیس در $T < T_C$ باعث می شود که در این دمای بحرانی، ماده تغییر آنتروپی شدیدی را از خود نشان دهد که در نمودار تغییر آنتروپی این پدیده به صورت یک قله ظاهر می شود. مقدار تغییر آنتروپی در کل بازه دمایی مقدار منفی بوده و اندازه آن با میدان مغناطیسی اعمالی رابطه مستقیم دارد. مقدار تغییر آنتروپی به ازای میدان ۲/۵ تسلا برای نمونه SN1100 و S800 به ترتیب مقدار J/KgK $-۲/۴۲$ و J/KgK $-۱/۵۴$ به دست آمد. رفتار مشابهی در گزارش پکالا^۱ برای نمونه های توده ای ساخته شده با واکنش حالت جامد و نانو ترکیب منگنیت $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ساخته شده با روش سل - ژل دیده شده است. آنها مقدار J/KgK $-۲/۷۰$ و

^۱ Pekala

را برای این ترکیبات به دست آورده اند [۱۷۴]. همچنین میرا^۱ برای نمونه توده ای $La_{0.63}Sr_{0.33}MnO_3$ در میدان $1T$ مقدار $\Delta H = 1/54 J/KgK$ - در دمای $370 K$ گزارش داده است [۱۷۵].



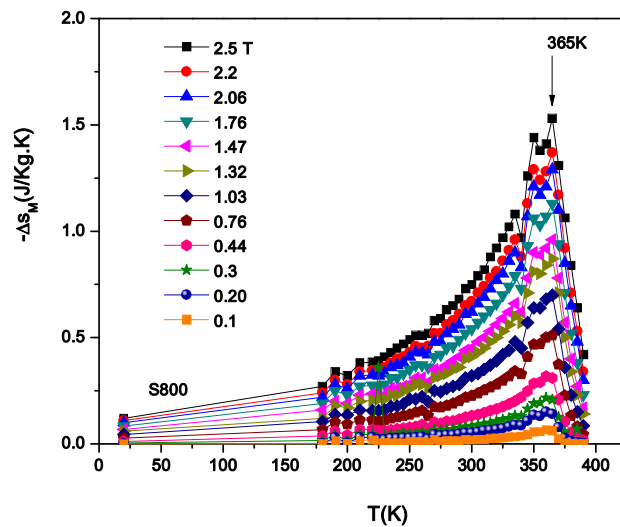
شکل ۶-۲۲: نمودار $-\Delta S_M$ بر حسب دما برای نمونه $SN1100$ در دماهای متفاوت.

مقایسه شکل ۶-۲۲ و ۶-۲۳ از نقطه نظر پهنای قله نمودار حاصل نشان می دهد که پهنای قله در نمونه ی با اندازه ی $40 nm$ بیشتر از پهنای نمونه ی با اندازه ذرات 100 نانومتر می باشد. این ویژگی مشخصه نمونه های با اندازه های نانومتری می باشد که در آنها با افزایش نسبت سطح به حجم اثرات سطح که شامل بی نظمی های مغناطیسی یا ناکامی های روی آنها می باشد باعث می شود که گذار مغناطیسی پهن تر شود. در مطالعات مشابه نیز به این ویژگی افزایش پهنای قله در اثر کاهش اندازه ذرات اشاره شده است [۱۷۶ و ۱۷۸-۱۷۹].

برای ارزیابی اثر مغناطوگرمایی علاوه بر کمیت تغییر آنتروپی مغناطیسی که محاسبه شد، کمیت تغییر دمای بی دررو نیز باید اندازه گیری و گزارش شود. برای محاسبه مستقیم این کمیت، دمای نمونه را با دماسنج حساسی قبل و بعد از اعمال میدان مغناطیسی روی نمونه در شرایط بی دررو

¹ Mira

اندازه گیری می کنند و مقدار $\Delta T_{ad} = T_f(H) - T_i(H=0)$ بدست می آورند. البته در این روش خطاهایی از جمله حساسیت و دقت حسگر دما، اتصال بین حسگر و نمونه و... باعث می شود که تغییر دمای اندازه گیری تا حدود ۱۰ درصد خطا داشته باشد [۱۷۸].



شکل ۶-۲۳: نمودار $-\Delta S_M$ بر حسب دما برای نمونه S800 در دماهای متفاوت.

در روش غیر مستقیم می توان از اندازه گیری مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی در دماهای مختلف استفاده کرد [۱۷۹ و ۱۸۰]. در این روش می توان از رابطه ۴-۶ استفاده کرد. در بکارگیری این رابطه در اطراف گذار فازهای مرتبه اول باید دقت شود. چون مشتق مغناطش واگرا می شود و این موضوع می تواند به مقادیر غیر واقعی برای تغییر آنتروپی منجر شود.

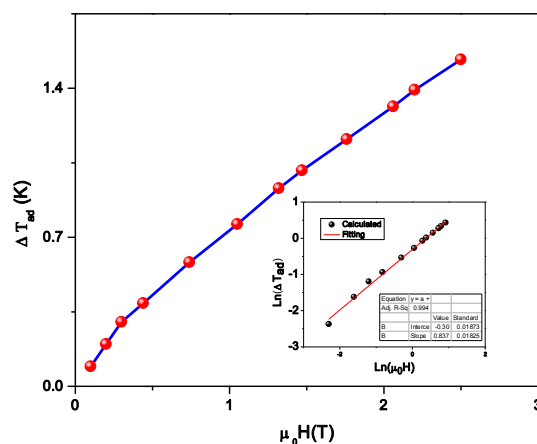
برای ارزیابی اثر مغناطوگرمایی علاوه بر کمیت تغییر آنتروپی مغناطیسی که محاسبه شد، کمیت تغییر دمای بی دررو نیز باید اندازه گیری و گزارش شود. برای محاسبه مستقیم این کمیت، دمای نمونه را با دماسنج حساسی قبل و بعد از اعمال میدان مغناطیسی روی نمونه در شرایط بی دررو اندازه گیری می کنند و مقدار $\Delta T_{ad} = T_f(H) - T_i(H=0)$ بدست می آورند. البته در این روش خطاهایی از جمله حساسیت و دقت حسگر دما، اتصال بین حسگر و نمونه و... باعث می شود که تغییر دمای اندازه گیری تا حدود ۱۰ درصد خطا داشته باشد [۱۸۱]. در روش غیر مستقیم می توان از اندازه گیری

مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی در دماهای مختلف استفاده کرد [۱۸۱ و ۱۸۲]. در این روش می توان از رابطه ۵-۶ استفاده کرد. در بکارگیری این رابطه در اطراف گذار فازهای مرتبه اول باید دقت شود. چون مشتق مغناطش واگرا می شود و این موضوع می تواند به مقادیر غیر واقعی برای تغییر آنتروپی منجر شود.

$$\Delta T_{ad} = - \int_0^H \left(\frac{T}{C_p(T, H')} \right) \left(\frac{\partial M(T, H')}{\partial H'} \right)_{H'} dH' \quad (5-6)$$

$$\Delta T_{ad} = - \Delta S_M \left(\frac{T}{C_p(T, H)} \right) \quad (6-6)$$

در این روش به مقدار گرمای ویژه ماده نیاز می باشد و دقت محاسبه بین ۳ تا ۱۰ درصد می باشد [۱۸۲]. با استفاده از رابطه ۶-۶ و با استفاده از داده های تجربی $C_p(T, H)$ گزارش شده برای منگنایت $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ توسط نام^۱ [۱۸۳]. مقدار ΔT_{ad} در میدانهای متفاوت برای دو نمونه بدست آمد و در شکل های ۶-۲۴ و ۶-۲۵ نشان داده شده است.



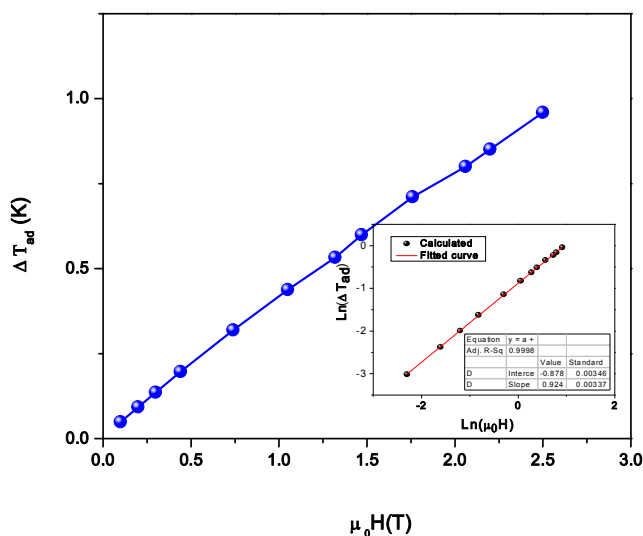
شکل ۶-۲۴: نمودار ΔT_{ad} بر حسب میدان اعمالی برای نمونه SN_{1100} . داخل نمودار: نمودار لگاریتمی ΔT_{ad} بر

حسب لگاریتم میدان اعمالی.

¹ Nam

مقدار محاسبه شده در تطابق با مقادیر گزارش شده برای منگنیتها می باشد [۱۸۴]. به عنوان

مثال برای منگنیت $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ در میدان $\Delta H = 1T$ و در دمای $370 K$ مقدار $1/0.1 K$ = ΔT_{ad} [۱۸۳] برای منگنیت $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ در میدان $\Delta H = 2/5T$ و $\Delta H = 1T$ ، ΔT_{ad} به ترتیب مقادیر $1/8K$ و $1/0K$ گزارش شده است [۳۱]. مقدار به دست آمده ΔT_{ad} برای نمونه های $SN1100$ و $S800$ در میدان $\Delta H = 2/5T$ و $\Delta H = 1T$ به ترتیب مقادیر $(1/0K)$ و $(0/8K)$ و $(0/44K)$ هستند.



شکل ۶-۲۵: نمودار ΔT_{ad} بر حسب میدان اعمالی برای نمونه $S800$. داخل نمودار: نمودار لگاریتمی ΔT_{ad} بر حسب لگاریتم میدان اعمالی.

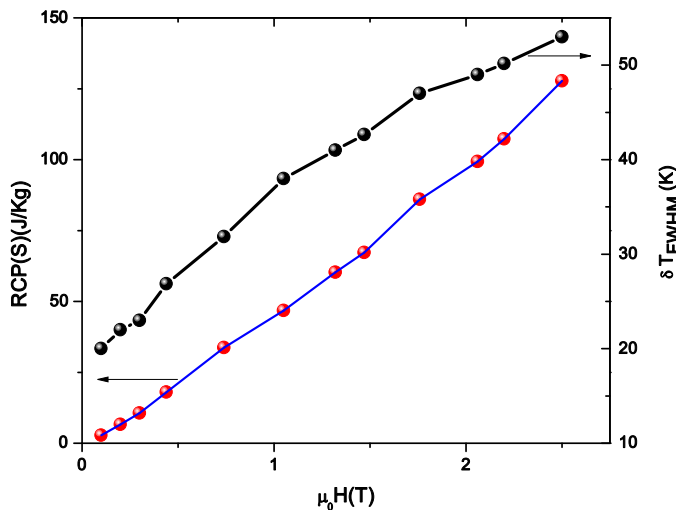
رابطه زیر وابستگی ΔT_{ad} را به میدان اعمالی نشان می دهد [۱۸۵].

$$\Delta T_{ad}^{peak} = b(\mu_0 H)^p \quad (7-6)$$

که در این رابطه مقدار b و p مقادیر ثابتی هستند که از برازش داده های تجربی با رابطه اخیر به دست می آید. نمودارهای برازش داده شده در داخل شکل های ۶-۲۴ و ۶-۲۵ نمایش داده شده است. مقدار P برای نمونه های $SN1100$ و $S800$ به ترتیب $0/83$ ، $0/94$ و مقدار b به ترتیب $0/73$ و $0/42$ بر آورد شده است. مقدار P نمونه ها با مقادیر پیش بینی شده از نظریه میدان میانگین (دو سوم:

۲/۳) اختلاف دارد و به نظر می رسد که شاید نتوان در این ترکیبات از نظریه میدان میانگین استفاده کرد [۱۸۵].

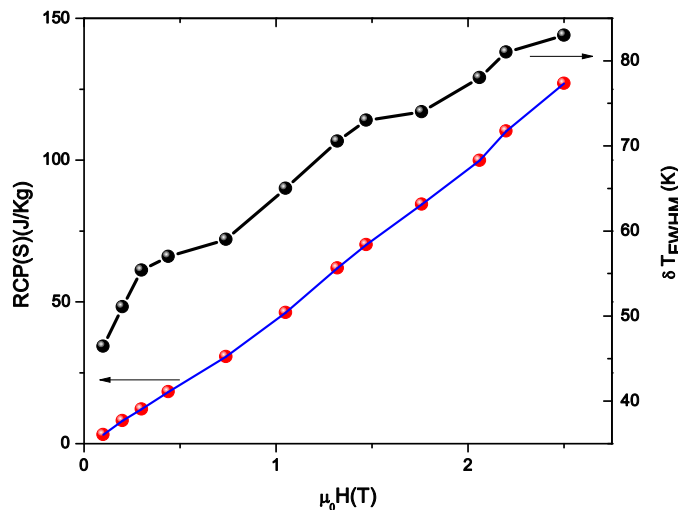
یکی از دیگر از کمیتهای مورد ارزیابی در مباحث مربوط به مغناطوگرمایی قدرت سردکنندگی نسبی می باشد که با رابطه ۴-۱۶ تعریف می شود. این کمیت میزان تبادل انرژی گرمایی را برای واحد جرم ماده نشان می دهد. مقدار $RCP(S)$ نمونه ها با استفاده از این رابطه محاسبه و در شکل ۶-۲۶ و ۲۶-۲۷ نمایش داده شده است. مقدار $RCP(S)$ با افزایش میدان افزایش می یابد. مقادیر عددی محاسبه شده در جدول ۴-۶ جمع آوری شده است.



شکل ۶-۲۶: سمت چپ: نمودار $RCP(S)$ بر حسب میدان اعمالی برای نمونه $SN1100$.

سمت راست: نمودار نیم پهنای قله بر حسب میدان اعمالی.

مقدار $RCP(S)$ برای هر دو نمونه به هم نزدیک می باشد. رفتار مشابهی در گزارش پکالا برای نمونه های توده ای ساخته شده با واکنش حالت جامد و نانو ترکیب منگنیت $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ساخته شده با روش سل - ژل آمده است. آنها نیز مقدار $93 (J/Kg)$ و $96 (J/Kg)$ را برای نمونه ها گزارش داده اند [۲۹]. در واقع پهن شدن گذار مغناطیسی نانوذرات و به تبع آن افزایش پهنای قله در نمودار ΔS_M باعث می شود که مقدار $RCP(S)$ به مقدار حالت توده ای نزدیک باشد.



شکل ۶-۲۷: سمت چپ: نمودار $RCP(S)$ بر حسب میدان اعمالی برای نمونه $Sr_{0.0}$

سمت راست: نمودار نیم پهنای قله بر حسب میدان اعمالی .

جدول ۶-۵: پارامترهای مرتبط به مطالعه مغناطوگرمایی در $\Delta H = 2/\Delta T$

ترکیب	T_C (K)	ΔS_M (J/KgK)	ΔT_{ad} (K)	$FWHM$ (K)	$RCP(S)$ (J/Kg)
$Sr_{1.0}$	۳۷۰	۲/۴۱	۱/۵۳	۵۳	۱۲۸
$Sr_{0.0}$	۳۶۵	۱/۵۳	۱/۰	۸۳	۱۲۷

مقدار محاسبه شده $RCP(S)$ برای نمونه ها نشان می دهد که این ترکیبات می توانند گزینه ی مناسبی برای استفاده از آنها در سردسازی مغناطیسی دمای اتاق باشند. در جدول ۶-۶ مقایسه ای از نتایج این بخش با کارهای مشابه در زمینه مغناطوگرمایی روی مگننایت $LSMO$ ذکر شده است.

جدول ۶-۶: پارامترهای مرتبط به مطالعه مغناطوگرمایی ترکیبات مختلف

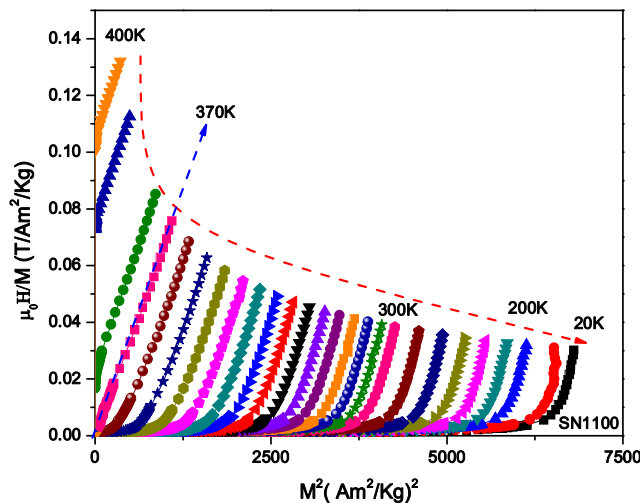
ترکیب	T_C (K)	$\Delta\mu_0H$ (T)	ΔS_M (J/KgK)	ΔT_{ad} (K)	$RCP(S)$ (J/Kg)	مرجع
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	۳۶۵	۲	۱/۲۷	-	-	[۱۸۶]
$La_{0.845}Sr_{0.155}MnO_3$	۳۱۰	۱/۳۵	۱/۷۲	-	-	[۱۸۷]
$La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$	۳۴۰	۱/۵	۱/۵۰	-	-	[۱۸۸]
$La_{0.87}Sr_{0.13}MnO_3$	۱۹۷	۵	۵/۸۰	-	۲۳۲	[۱۸۹]
$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	۳۴۸	۵	۱/۶۹	-	۲۱۱	[۱۹۰]
$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	۳۷۰	۵	۵/۱۵	-	۲۵۲	[۳۱]
$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	۳۷۰	۲	۲/۶۸	۱/۸	۸۵	[۳۱]
$La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$	۳۰۵	۱	۲/۱۲	-	۱۰۶	[۱۹۱]

$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	۳۷۰	۱	۱/۵۵	۱/۰	۴۲	[۳۱]
$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	۳۶۹	۱/۵	۱/۷۴	-	۵۲/۲	[۱۹۲]
$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	۳۶۷	۱/۵	۱/۳	-	۴۸/۱	[۱۹۲]
$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	۳۶۲	۱/۵	۰/۳۲	-	۲۰/۴۸	[۱۹۲]
$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	۳۷۷	۲	۲/۰۲	-	-	[۱۹۳]
$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$	۳۷۰	۲/۵	۲/۴۱	۱/۵۳	۱۲۸	این کار
$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	۳۶۵	۲/۵	۱/۵۳	۱	۱۲۷	این کار
Gd	۲۹۴	۵	۱۰/۲	-	۴۱۰	[۱۸۴]

همانطوریکه در جدول ۶-۶ دیده می شود کمیت‌هایی از قبیل تغییر آنتروپی، تغییر دمای بی دررو و قدرت سرد کنندگی در منگنایت‌های $LSMO$ به شدت به اندازه ذرات و روش‌های ساخت بستگی دارد. به نظر می رسد که منگنایت‌های ساخته شده با روش سل ژل احتراقی در این کار در مقایسه با نمونه های ساخته شده کمیت‌های ترمودینامیکی مناسبی جهت استفاده در مواد مربوط به سرد کننده های مغناطیسی دارد. البته باید اشاره شود که یکی از بزرگترین معضلات پیش روی این دسته مواد ظرفیت گرمایی بالایی است که باعث شده است تا تغییر دمای بی دررو آنها نسبتاً کوچکتر از مواد دیگری مانند گادولنیوم (Gd) باشد. این عنصر که یکی از بهترین مواد موجود برای سردسازی مغناطیسی در دمای اتاق می باشد دارای گذار فاز مرتبه دوم بوده و ظرفیت گرمایی آن نیز کوچک است [۱۸۴]. اما به دلیل گران بودن این ماده محققین دنبال استفاده از مواد دیگری در این حوزه می باشند. در این میان در موادی از قبیل $Gd_5Si_2Ge_2$ اثر مغناطوگرمایی حدود دو برابر گادولنیوم از خود نشان می دهند [۱۹۴]. اما دمای کوری این ترکیبات پایین بوده و مناسب برای دمای اتاق نمی باشند. همچنین ترکیبات دیگری مانند $MnAs_{1-x}Sb_x$ ، $La(Fe_{1-x}Co_x)_{11.2}Si_{1.8}$ ، $MnFeP_{1-x}As_x$ نیز ساخته شده اند که اثر مغناطوگرمایی بزرگتری دارند [۱۸۴]. این حال هر کدام از آنها مشکلاتی از قبیل ناپایداری شیمیایی، پسماند بالا، سمی بودن و... دارند که استفاده از آنها را برای یخچال‌های مغناطیسی مشکل کرده است. [۱۸۴ و ۵۰]. موضوعات تحقیقاتی مختلفی در این حوزه وجود دارد که می توان به یافتن موادی با کارایی بالا در دمای اتاق، جنبه های اقتصادی و شرایط ساخت اشاره کرد. در انتخاب مواد برای این سامانه ها باید معیارهایی لحاظ شود که می توان به نداشتن پسماند مغناطیسی و گرمایی)

گذار نوع دوم باشد)، گرمای ویژه کم، توان انتقال حرارت بالا و سریع، مقاومت الکتریکی بالا، پایداری شیمیایی بالا، تکرار پذیری اثر مغناطوگرمایی و داشتن دمای گذار در حول و حوش دمای اتاق اشاره کرد. در میان مواد شناخته شده به نظر می رسد که منگنایتها بتوانند گزینه های مناسبی برای تحقیقات بیشتر در این حوزه باشند.

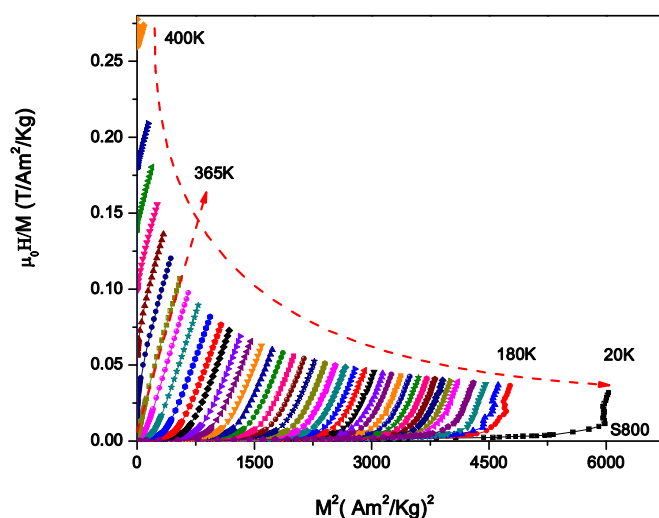
همانطوریکه در بخش ۴-۲-۳-۲-۳ اشاره شد، یکی از پارامترهای مهم در موضوع سرد سازی مغناطیسی تشخیص نوع گذار مغناطیسی ماده می باشد. چرا که در برخی از محاسبات مانند محاسبه تغییر دمای بی دررو (۶-۶) به مشتق گیری از تابع مغناطش نیاز داریم. بنابراین برای اطمینان از این موضوع نوع گذار مغناطیسی را با رسم نمودارهای آروت بررسی کردیم. نمودار H/M را بر حسب M^2 رسم و از روی شیب آنها به نوع گذار پی برده شد.



شکل ۶-۲۸: نمودار H/M بر حسب M^2 برای نمونه SN1100 در دماهای متفاوت.

شکل ۶-۲۸ و ۶-۲۹ منحنی های آروت نمونه ها را نشان می دهد. همانطوریکه از این شکلها مشاهده می شود شیب نمودارهای آروت در تمام بازه دمایی برای هر دو نمونه مثبت می باشد. بنابراین می توان گفت که گذار مغناطیسی از نوع مرتبه ی دوم می باشد. طبق نظریه میدان

میانگین^۱، نمودار H/M بر حسب M^2 در حول و حوش دمای گذار به صورت خطوط راست و موازی می باشند که در دمای گذار این خط راست از مبدا می گذرد [۱۷۵-۱۷۶]. به نظر می رسد که برای نمونه $SN1100$ در دمای $370 K$ و برای نمونه $S800$ در دمای $365K$ رفتار خطی خوبی مشاهده می شود که در شکل‌های ۶-۲۸ و ۶-۲۹ با خط راست خط چین نشان داده شده است. این دماها با دمای گذار اندازه گیری شده از طریق مغناطش بر حسب دما سازگاری دارد.



شکل ۶-۲۹: نمودار H/M بر حسب M^2 برای نمونه $S800$ در دماهای متفاوت.

بنابراین با توجه به گذار نوع دوم و ثبات شیمیایی موجود در منگنایتهای سرامیکی، روش آماده سازی ساده نمونه، ارزان بودن مواد اولیه مصرفی، خواص الکتریکی مناسب، قابلیت کنترل تغییر دمای گذار از طریق کاهش اندازه ذرات و یا آرایش عناصر دیگر در جایگاه منگنز و یا حتی در جایگاه لانتانوم و مقادیر مناسب بدست آمده از محاسبات ترمودینامیکی مربوط به ویژگیهای مغناطوگرمایی این نمونه ها می توان آنها را به عنوان گزینه ی مناسبی برای سردکننده های مغناطیسی در دمای اتاق در نظر گرفت.

¹ Mean field theory

نتیجه گیری:

نمونه های منگنایت دو لایه ای $LaSr_2Mn_2O_7$ با اندازه ذرات ۱۵۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر با روش سل ژل ساخته شد. مطالعه شرایط ساخت نمونه ها و بررسی ویژگیهای ساختاری آنها نشان می دهد که نمونه ها ساختار چارگوش (نوع- ۳۲۷) $Sr_3Ti_2O_7$ با گروه فضایی $I4/mmm$ دارند. بررسی شرایط آماده سازی اولیه نمونه ها با واکنش بر پایه سل - ژل، نشان می دهد که سل آماده شده برای نمونه های با $pH=7$ پس از عملیات حرارتی لازم دارای ناخالصی کمتری است. به نظر می رسد که کمترین دمای دستیابی به فاز خالص این نمونه ها، نمی تواند از $1250^\circ C$ کمتر باشد. همچنین با افزایش دمای کلوخه سازی تا دمای $1450^\circ C$ می توان نمونه های با ابعاد ذرات میکرومتری و با کیفیت بلوری بهتری ساخت.

مطالعات مغناطیسی و الکتریکی نمونه های ساخته شده با اندازه ذرات متفاوت نشان می دهد که این ویژگیها به اندازه ذرات بستگی دارند. مطالعات نشان داد که با کاهش دما، این ترکیب دارای فاز پادرومغناطیس همراه با نظم بار می باشد. این به دلیل یکسان بودن مقدار یون منگنز با ظرفیتهای $3+$ و $4+$ در ترکیب بوده که در اندازه گیری مقاومت ویژه بر حسب دما به صورت افزایش شدید در دمای گذار ظاهر می شود. کاهش اندازه ذرات در نمونه های مورد مطالعه، دمای گذار مغناطیسی را خیلی جابجا نکرده ولی گذار در نمونه با اندازه ۱۵۰ نانومتر نسبت به بقیه پهن تر می شود، که این موضوع در اندازه گیری پذیرفتاری متناوب بهتر دیده می شود. اندازه گیری مغناطش بر حسب دما و میدان نشان می دهد که مقدار مغناطش در نمونه های با اندازه نانومتری بدلیل ظهور فاز فرومغناطیس جزئی در سطح نمونه ها افزایش می یابد. همچنین در پذیرفتاری متناوب برخی از نمونه ها در ناحیه پارامغناطیس و نزدیک دمای گذار، قله هایی با الگوی نوسانی دیده می شود. که احتمالاً بدلیل چرخش گشتاور مغناطیسی یون منگنز در ترکیب می باشد.

مطالعات ساختاری، الکتریکی و مغناطیسی نمونه های منگنایت دولایه ای ($Z=0-0/30$) $LaSr_2Mn_{2-z}Co_zO_7$ انجام شد. نتایج مطالعه ساختاری نمونه ها نشان می دهد که جایگزینی کبالت در

ترکیب به خوبی انجام شده و تغییر ساختاری در آنها دیده نمی شود. مطالعه مغناطیسی نمونه های با آلایش کم ($Z < 0.15$) نشان می دهد که دمای گذار پاد فرو به سمت دماهای پایین جابجا شده و مقدار مغناطش نمونه ها نیز کاهش می یابد. این موضوع به ضعیف شدن سازوکار برهم کنش تبدالی در اثر جایگزینی کبالت در جایگاه منگنز مربوط می شود. بررسی های آلایش بالای ترکیبات که برای اولین بار گزارش شده است، نشان می دهد که با جایگزینی یونهای کبالت، گذار نظم بار از بین رفته و الگوی رفتار مغناطیسی عوض می شود. اندازه گیری مغناطش بر حسب دما و میدان و اثر گذر زمان نشان می دهند که خوشه های فرومغناطیس در ترکیب تشکیل شده و فاز فرومغناطیس کوتاه برد در نمونه ها مشاهده می شود.

اثر کاهش اندازه ذرات منگنایت معمولی $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ روی ویژگیهای مغناطیسی آنها نیز مطالعه شد. نمونه های نانومنگنایت $LSMO$ به کمک روش سل - ژل احتراقی ساخته شدند. با انتخاب دماهای مختلف کلوخه سازی نمونه های با اندازه ذرات از ۲۰ تا ۱۰۰ نانومتر بدست آمد. مطالعه ساختاری نمونه ها نشان می دهد که فاز نمونه ها رهمبهدرال با گروه فضایی $R-3C$ است. بررسی های ویژگیهای مغناطیسی نمونه ها نشان می دهد ماده از نوع فرومغناطیس نرم بوده و دمای کوری نمونه ها با کاهش اندازه ذرات به صورت جزئی به دمای پایین تر جابجا شده است. محاسبه گشتاور مغناطیس موثر نمونه ها یا اندازه ذرات متفاوت از طریق مدل کوری- ویس نشان می دهد که با کاهش اندازه ذرات گشتاور مغناطیسی کاهش می یابد. همچنین اندازه گیری مغناطش بر حسب میدان کاهش مغناطش اشباع را با کاهش اندازه ذرات نشان می دهد. رفتار مشاهده شده از این نمونه ها بر اساس مدل مغزه- پوسته قابل تفسیر می باشد. لایه مرده ی مغناطیسی محاسبه شده برای نانوذرات ۲۰ نانومتری، حدود ۱ نانومتر می باشد. بررسی رفتار دینامیکی ساختار مغناطیسی نمونه ها بر پایه مدل های پدیده شناسی نیل- براون، وگل فولچر و مدل بحرانی کند کردن آرام نشان می دهد که بین ذرات برهم کنش قوی وجود دارد. جابجایی دمای قفل شدگی (یخ زدگی) در نمونه های با

اندازه ذرات متفاوت و وابستگی فرکانسی آنها در اندازه گیری پذیرفتاری مغناطیسی متناوب نشان می دهد که امکان رفتار ابرپارامغناطیس و ابرشیشه اسپینی در نمونه ها وجود دارد.

مطالعات مغناطوگرمایی نمونه های نانومتری *LSMO* و مقادیر پارامترهای محاسبه شده از روابط ترمودینامیکی نشان می دهد که با کاهش اندازه ذرات، کمیت های تغییر آنتروپی، تغییر دمای بی دررو کاهش یافته و قدرت سردکنندگی تقریباً ثابت می ماند. مقایسه کمیت های محاسبه شده با نتایج گزارش شده برای مواد دیگر، نشان می دهد که این ترکیب می تواند گزینه مناسبی برای کاربردهای سردکننده های مغناطیسی در دمای اتاق باشد.

- [1] G.H. Jonker, J.K. Van Santen, *Physica*, **16** (1950) 337.
- [2] C. Zener, *Phys. Rev.* **82** (1951) 403.
- [3] P.W. Anderson, H. Hasegawa, *Phys. Rev.*, **100** (1955) 675.
- [4] E.O. Wollan, W.C. Koehler, *Phys. Rev.*, **100** (1955) 545.
- [5] S. Jin, M. McComack, T.H. Tiefel, R. Ramesh, *J. Appl. Phys.*, **76**(1994) 6929.
- [6] J. Bednorz, K. Muller, *Z.Phys.B-Condense Matter*, **64** (1986) 189.
- [7] J.H.D. Coey, M. Viret, S. Von Molnar, *Advances in Physics*, **48** (1999) 167.
- [8] L.P. Gorkov, V.Z. Kresin, *Phys. Rep.* **400** (2004)149.
- [9] M.B. Salamon, H. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73** (2001) 583.
- [10] E. Dagotto, "Nanoscale phase separation and colossal Magnetoresistance", *springer-verlag*, 2003.
- [11] E. Dagotto, *New J. Phys.* **77** (2005) 67.
- [12] M. Ziese., *Rep. Progr. Physics* .**65** (2002) 143.
- [13] E. Dagotto, *Phys. Rep.* **344** (2001) 1.
- [14] C.N.R. Rao, A. Arulraj, A.K. Cheethom , B.J. Raveau, *J.Phys: Cond. Matter*, **12** (2000)R۸3.
- [15] S. Balevicius, N. Zurauskiene, V. Stankevici, S. Kersulis, V. Plausinaitiene, A. Abrutis, S. Zherlitsyn, T. Herrmannsdorfer, J. Wosnitza, F. Wolff-Fabris, *Appl. Phys. Lett*, **101** (2012) .092407.
- [16] M. Es-Souni, E. Girdauskaite, S. Iakovlev, C.H. Solterbeck , V. Zaporojtchenko, *J.Appl.Phys.* **6** (2004) 5691.
- [17] S.J. Mcevoy, *J Mater. Sci* **36** (2001) 1087.
- [18] M. Mori, N.M. Sammes, E. Suda, Y. Takeda, *Solid State Ionics* **164**(2003) 1.
- [19] J.Z. Sun, W.Z. Sun, J. Gallagher, P.R. Duncombe, L. Krusin-Elbaum, R.A. Altman, A. Guptae, G.Q. Gong, G. Xiao, *Appl. Phys. Lett* **69** (1996)3266.
- [20] S.B. Ogale, V. Talyansky, C.H. Chen, R. Ramesh, R.L. Greene, T. Venkatesan, *Phys . Rev. Lett.* **77**(1996) 1159.
- [21] S. Mathews, R. Ramesh, T. Venkatesan, J. Benedetto. *Science.* **276** (1997) 238.
- [22] R.J. Choudhary, S.A. Ogale, S.R. Shinde, S. Hullavarad, S.B. Ogale, R.N. Bathe, S. Patil, R. Iand Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **84**(2004) 3846.
- [23] M. Rajeswari, C.H. Chen, A. Goyal, C.Kwon, M.C. Robson, R. Ramesh, T. Venkatesan, S. Lakcou, *Appl. Phys. Lett.* **68** (19996) 3555.
- [24] A. Lisauskas, S.I. Khartsec, A. Grishin, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 756.
- [25] A. Goyal, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 2535.
- [26] C.C. Fu, Z. Huang, V.C. Yeh, *Phys. Rev. B.* **65** (2002) 224516.
- [27] Z.Y. Chen, A. Biswas, I. Zutic, T. Wu, S.B. Ogale, R.L. Green, T. Venkatesan, *Phys. Rev. B.* **63** (2001) 212508.
- [28] C. Alexiou, R. Jurgons, Tro.H. Seligerc , *J. Nanosci. Nanosteehnol.* **6** (2006) 2762.
- [29] M. Pekala, V. Drozd, J.F. Fagnard, *J. Alloys. Comp.* **507**(2010) 350.
- [30] X. Batlle, A. Labarta, *J. Phy. D: Appl. phys.* **35** (2002) R15.
- [31] A. Rostamnejadi, M. Venkatesan, P. Kameli, H. salamati, J.H.D. Coey, *J. Magn. Magn. Mater.*, **323** (2011) 2214.
- [32] K. Binder, P.C. Hohenbery, *Phys. Rev. B.* **9** (1974) 2194.

- [33] S. Dong, F. Gao, Z.Q. Wang, J.M. Liu, Z.F. Ren, *Appl. Phys. Lett* **90** (2007) 082508.
- [34] S.S. Rao, S. Tripathi, D. Pandey, S.V. Bhat, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 144416.
- [35] S. Bedanta, W. Kleemann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009) 013001.
- [36] B. Samataray, S.K. Srivastava, S. Ravi, *Appl. Phys.* **111** (2012) 013919.
- [37] Y. Wang, H. JinFan, *J. Appl. Phys. Lett* **98** (2011) 142502.
- [38] C. Krishnamoorthy, K. Sethupathi, V. Sankaranarayanan, R. Nirmala, S.K. Malik *J. Nano. Res.* **9** (2007) 765.
- [39] T. Zhang, M. Dressel, *Phys. Rev. B*, **80** (2009) 014435.
- [40] A. Dutta, N. Gayathri, R. Ranganathan, *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 054432.
- [41] S. Dong, R. Yu, S. Yunoki, J.M. Liu, E. Dagotto, *Phys. Rev. B*, **78**, (2008) 064414.
- [42] J. Curial, M. Granada, H.E. Troiani, R.D. Sanchez, A.G. Leyva, *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 043106.
- [43] Z. Jirak, E. Hadov, O. Kaman, K. Knizek, M. Marysko, E. Pollert, M. Dlouha, S. Vratislav, *Phys. Rev. B*, **81**(2) (2012) 024403.
- [44] A. Haghiri-Gosnet, J. Renard, *J. Phys. D: Appl. Phys* **36** (2003) R127
- [45] P. Dey, T.K. Nath, *Appl. Phys. Lett*, **87** (2005) 162501.
- [46] T. Sarkar, B. Ghosh, A.K. Raychaudhuri, T. Chatterji, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 235112.
- [47] M.A. Lopez-Quintela, L.E. Hueso, J. Rivas, F. Rivadulla, *J. Nanotech.* **14** (2003) 212.
- [48] F.X. Hu, J. Gao, *Appl. Phys. Lett*, **88** (2006) 132502.
- [49] بهرامی، ح.، ساخت منگنیت $La_{0.8}Pb_{0.2}MnO_3$ به روش آلیاژسازی مکانیکی و بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی آن، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ۱۳۸۷.
- [۵۰] رستم نژادی، ع.ر.، ساخت و مطالعه خواص ساختاری، الکتریکی و مغناطیسی نانو ساختارهای $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ۱۳۸۹.
- [۵۱] احمدوند، ح.، ساخت و بررسی خواص مغناطیسی، الکتریکی و ساختاری منگنیت های $Pr_{1-x}Ag_xMnO_3$ دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ۱۳۸۹.
- [۵۲] مظاهری، م.، ویژگی های ساختاری و ترابرد الکتریکی در منگنیت با پایه لانتانم و روتنایت با پایه باریوم، دانشگاه صنعتی شریف-تهران، ۱۳۸۹.
- [۵۳] کاظمی، ز.، ساخت ترکیب منگنات- کبالتایت $La_{0.7}Sr_{0.3}Ca_xMn_{1-y}Co_yO_3$ به روش سل ژل و مطالعه مقاومت ویژه و مغناطومقاومت آن، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ۱۳۸۸.
- [۵۴] جلیلیان، م.، بررسی خواص ترابرد در منگنات دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ۱۳۸۷.
- [55] J.M.D. Coey, "Magnetism and magnetic materials", Cambridge University Press, 2009.
- [56] K.H.J. Buschow, F.R. Deboer, "Physics of magnetism and magnetic materials", Kluwer Academic Publishers, New York, 2003.
- [۵۷] روزنبرگ، اچ، ام، عشقی، ح، عزیز، ح، فیزیک حالت جامد، مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۷۶.
- [۵۸] عمر، ع، نبیونی، ع، فیزیک حالت جامد، انتشارات دانشگاه اراک، ۱۳۸۱.
- [۵۹] حسین پورا، نظریه های مغناطیسی ترکیبات شیمیایی، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۸۴.
- [60] J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100** (1955) 564.
- [61] V. Prochazka, "study of cobaltites and manganites by NMR and EXAFS" Doctoral thesis, Chales University in Prague.
- [62] K. Kubo, N. Ohata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**(1972) 21.

- [63] P.K. Siwach, H.K. Singh, O.N. Srivastava, *J. Phys: Cond. Matter*, **20** (2008) 273201.
- [64] Y. Tokura (Editor) "Colossal Magneto resistive oxide" Gordon and Breach, 200
- [65] J. Hemberger, A. Kimmel, T. Kurz, H. –A. Klug Von Nidda, V. Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, A. Loidl, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 094410.
- [66] R.M. Ram, P. Ganguly, C.N.P. Rao. *J. solid state. chem.* **70** (1987) 82.
- [67] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Tokura, *Nature*, **380** (1996) 141.
- [68] T. Kimura, Y. Tokura, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30** (2000) 451.
- [69] P.D. Battle, D.E. Cox, M.A. Green, J.E. Millburo, L.E. Spring, *J. Chem. Mater* **9** (1997) 1042.
- [70] D.N. Agyriou, J.F. Mitchell, C.D. Potter, S.D. Bader, R. Kleb, J.D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **55** (1997) R11965.
- [71] T.E. Perring, G. Aeppli, T. Kimura, Y. Tokura, M.A. Adoms, *Phys. Rev. B* **58** (1998) R14693.
- [72] K. Hirota, Y. Moritomo, K. Fugioaka, K. Kubota, H. Yoshizawa, Y. Endoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 3380.
- [73] M. Kubota, H. Fujioka, K. Ohoyama, K. Hirota, Y. Moritomo, *J. Phys. Chem. Solids.* **60** (1999) 1161.
- [74] R. Seshadri, C. Martin, M. Herviee, B. Raveau, C.N.R. Rao, *J. Chem. Mater.* **9** (1997) 270.
- [75] J.Q. Li, Y. Matsui, T. Kimura, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **57** (1998):R3205.
- [76] T. Kimura, R. Kumai, Y. Tokura, J.Q. Li, Y. Matsui, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 11081.
- [77] D. Emin, T. Holstein, *Ann. Phys.* **53** (1969) 439.
- [78] T. Holstein, *Ann. Phys.* **8** (1959) 41.
- [79] S. Mollah, Z.A. Khan, D.K. Shukla, M. Arshad, Ravi Kumar, A. Das, *J. Phys. chem. Solids*, **69** (2008) 1023.
- [80] N.F. Mott, E.A.R. Davis, "Electronic Processes in non-crystalline materials" S.L.: Clarendon press, 1979.
- [81] C.L. Semnan, M.B. Maple, B.W. Lee, S. Ghamaty, M.S. Torikachrili, J.-S. Kang, J.W. Allen, D.L. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 2882
- [82] J. Banerjee, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 1550.
- [83] Snyder, *Phys. Rev. B.* **53** (1996) 14434.
- [84] L. Pi, *Phys. Rev. B.* **6** (2000) 18917.
- [85] L. Diandra, D. Reuben, *J. Chem. Mater.* **8** (1996) 1770.
- [86] A.H. Lu, E.L. Salabas, F. Schuth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 1222."
- [87] M. Pekala, K. Pekala, V. Drozd, K. Staszkiwicz, J.-F. Fagnard, *J. Appl. Phys.* **112** (2012) 023906.
- [88] V. Markovich, I. Fita, A. Wisniewski, G. Jung, D. Mogilyansky, R. Puzniak, L. Titelman, G. Orodetsky, *Phys. Rev. B*, **81** (2010) 134440.
- [89] I. Panneer muthuselvam, R.N. Bhowmik, *J. Alloys. Comp.* **511** (2012) 22.
- [90] R.N. Bhowmik, A. Poddar, R. Ranaganathan, C. Mazumdar, *Appl. Phys.* **105** (2009) 113909.
- [91] F. Dey, T.K. Nath, *Phys. Rev. B.* **73** (2006) 214425.
- [92] E. Reiss, J. Vancea, H. Haffmann, *Phys. Rev. Letters*, **56** (1986) 2100.
- [93] X. Zou, G. Xiao, *Phys. Rev. B* **71** (2008) 054417.
- [94] B. Samantary, S.K. Srivastava, S. Ravi, *J. Appl. Phys.* **11** (2012) 013919.
- [95] A. Rostamnejadi, M. Venkatesan, J. Alaria, M. Boese, P. Kameli, H. Salamati, *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 043905.

- [96] A.Rostamnejadi, H. Salamali, P. Kameli, H. Ahmadvand, *J.Magn. Magn. Mater.*, **32** (2009) 3126.
- [97] J. Nogues, J. Sort, V. Langlais, V. Skumrgev, S. Suinach, J.S. Menoz, M.D. Baro, *Phys. Rep.* **422** (2005) 65.
- [98] V. Markovich, G. Jung, A. Wisniewski, R. Puzniak, I. Fita., Y. Yuzhelevski, D. Mogilyansky, L. Titelman, G. Gorodetsky, *J. supercon. Nov. Magn.* **12** (2010) 1.
- [99] C. Lu, S. Dong, K. Wang, F. Gao, P. Li, J.M. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **91(3)** (2007) 032502.
- [100] D. Niebieskikwiat, M.B. Salamon, *Phys. Rev. B.* **72** (2005) 174422.
- [101] J. Dormann, L. Bessais, D. Fiorani, *J. Phys C: Solid State Phys.* **21** (1988) 2015.
- [102] J. Dormann, D. Fiorani, E. Tronce, *Adv. Chem. Phys.*, **8** (1997) 283.
- [103] G. Goya, T. Berquo, F. Fonseca, M. Morales, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 3520.
- [104] P.E. Jonsson, *Adv. Chem. Phys.* **128**(2004) 191.
- [105] D.N.H. Name, K. Janason, P. Nordblad, N.V.Khiem, N.X. Phuc, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 4189.
- [106] K. Janson, J. Mattsson, P. Nordblad, *Phys. Rev. B.* **53(10)**(1996) 6507.
- [107] C.J. Brinker, G.W.Schere, "Sol-Gel Science : The physics and chemistry of Sol-Gel processing", Academic Press, 1990.
- [108] C.Kittel. "Introduction to solid state physics" John Wiley and Sons, Inc, New York, (1996) P: 441.
- [109] M.W. Zemansky, R.H. Dittman, " Heat Thermodynamics: an intermediate textbook": Tokio, Japon: Me Grow-Hill. Kogakusha, (1997).
- [110] B. Banerjee, *Phys. Lett.*, **112** (1964) 16.
- [111] J.Mira, J. Rivas, F. Rivadulla, C.Vazquez, M.Vazquez, Lopez-Quintela, *Phys. Rev. B.* **60** (5) (1999) 2002.
- [112] B.Yu, Q. Gao, B. Zhang, X. Meng, Z. Chen, *Inter. J. Refri.* **26(6)** (2003) 622.
- [113] V.Pecharsky, G.R. Gschneidner, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 4614.
- [114] J.P. Liu, "Nanoscle magnetic materials and Application": Springer Verlag. 2009.
- [115] Sh. Tabatabai Yazdi, N. Tajabor, D. Sanavi Khoshnoud, *J. Magn. Magn. Mater* **332** (2010) 3131.
- [116] A.M. Yankin, O.M. Fedorova, I.A. Zvereva, S.G. Titova, V.F. Balakirev, *Glass Phys.& Chem.* **32** (2006) 574.
- [117] J. Wang, A. Manivannan, N. Wu, *Thin Solid Films* **517** (2008) 582.
- [118] M. Soleymani, A. Moheb, E. Joudaki, *Cent. Eur. J. Chem.* **7(4)** (2009) 809.
- [119] S. Nair, A. Banerjee, *Phys. Rev. B.* **70** (2004) 104428.
- [120] J. Feng, P. Che, J.P. Wang, M.F. Lu, J.F. Liu, X.Q. CaO, *J. Alloys. Comp.* **397** (2005) 220.
- [121] A.A. Yaremchenko, D.O. Bannikov, A.V. Kavalevsky, V.A. Cherepanov, V.V. Kharton, *J. Solid State. Chem.* **181** (2008) 3024.
- [122] R.L. Zhang, B.C. Zhao, W.H. Song, Y.Q. Ma, J. Yang, Z.G. Sheng, J.M. Dai, Y.P. Sun, *Appl. Phys.* **196** (2004) 4965.
- [123] R. Seshadri, A. Maignan, M. Hervieu, N. Nguyen, B. Raveou, *Solid State comun.* **101**(1997)453.
- [124] E.Tasarknyu, A. Coskun, A.E. Irmak, S. Akturk, G. Unlu, Y. Samancioglu, A. Yucel, C. Sarikurkcü, S. Aksoy, M. Acet, *J. Alloys. Comp.* **509** (2011) 3717.
- [125] Kazuo Nakamoto, "Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds" 6th edition, Wiley, New York, 1986, P-221.
- [126] W.D. Yang, Y.H. Chang, S.H. Huang, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** (2005) 3611.

- [127] B.M. Nagabhushana, R.P. Stree kanth chakradhar, K.P. Ramesh, V. Prasad, C. Shivakumara, G.T. Chandrappa, *Physica B* **403** (2008) 3360.
- [128] T. Zhang, G. Li, T. Qian, J.F. Qu, X.Q. Xiang, X.G. Li, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 094324.
- [129] O.D.L. Pena seaman, K.P.Bohnen, *Phys. Rew. B* **86** (2012) 014301.
- [130] M.M. Rubinstein, *Appl. Phys.***87** (2000) 5019.
- [131] D. Oas, C.M. Srivastava, D. Bahadur, A.K. Nigmam, S.K. Malik, *J. Phys. Condense Matter* **16** (2004) 4089.
- [132] M. Eshraghi, H. Salamati, P. Kameli, *J. Phys. Condense.Matter* **18** (2006) 8281.
- [133]G. Venkataiah, Krishna, D.C. Vithal, S.S. Rao, S.V. Bhat, V. Prasad, S.V. Subramanyam, P. Venugopal Reddy,P., *Physica B* **357** (2005) 370.
- [134] X.J. Chen ,C.L. Zhang, J.S. Gardne, J.L. Sarrao, C.C. Almasan, *Phys. Rev. B* **67** (2002) 094426.
- [135] C.C. Almasan, X.J. Chen, J.S. Gardne Zhang, J.L. Sarrao, *Physica B* **329-333** (2003) 811.
- [136] R. Ang, R.L. Zhang, B.C. Zha, X.B. Zhu, W.H. Song, Y.P. Sun, *Solid State Commun.* **137** (2006) 492.
- [137] W.H. Jung, *physica B* **404** (2009) 1953
- [138] D.B. Romero, V.B. Podobedov, A. Weber.J.P. Rice,J.F. Mitchell, R.P. Sharma, H.D. Drew *Phys. Rev. B* **58** (1998) R14737.
- [139] T. Ishikawa, T. Kimura, T. Katsufuji, Y. Tekura, *Phys. Rev. B* **57** (1998) R8079.
- [140] H. Zhu, X. Liu, K. Ruan, Y. Zhang, *Phys. Rev. B* **65**(2002).104424.
- [141] H. Zhu, X.J. Xu,L. Pi, Y.H. Zhang, *Phys. Rev. B* **62**(2002) 6754.
- [142] Y.S. Reddy, V.P. Kumar, E. Nagabhushanam, P. Kistaiah, C.V. Reddy, *J. Alloys. Compd.* **440** (2007) 6.
- [143] J. -S. Lee, C.-C. Kao, C.S. Nelson, H. Jang., K.-T.KO, S.B. Kim, Y.J. Choi, S.-W. Cheong, S. Smadici, P. Abbamonte, J.-H. Park, *Phys. Rev. Letters* **108** (2012)037206.
- [144] H. Zheng, Q.A. Li, K.E. Gray, J.F. Mitchell, *Phys. Rev. B* **78**, (2008) 155103.
- [145] S. Rao, K. Anuradha, S. Sarangi, S. Bhat, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005); 182503.
- [146] S.S. Rao, S. Tripathi, D. Pandey, S.V. Bhat, *Phy. Rev. B* **74(14)** (2006) 144416.
- [147] M. Kubota, H. Yoshizawa, Y. Moritomo.,H. Fojioka, K. Hirota, Y. Endoh, *J. Phys. Soc, Jpn.* **68** (1999) 220.
- [148] T. Chatterji,, G.J. Mc Intyre, W. Caliebe., R. Suryanarayanan, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 1570.
- [149] M. Koboto, Y. Oohara, H. Yoshizawa, K. Hirota, Y. Moriromo, Y. Endoh, *Applied Phys. A* **74** (2002) S1785.
- [150] G.Q. Yu, Y.Q. Wang, L. Liu, S.Y. Yin, G.M. Ren, J.M. Miao, S.L. Yuan, *J. Solid State Comun.***141** (2007) 136.
- [151] G. Yu, B. Xu, J. Xiang, X. Liu, S. Yuan, *J. Magn. Magn. Mater.*, 323 (2011) 1925.
- [152] H. Zhu, X. Xu, L. Pi, Y. Zhang, *J. Phys. Rev. B* **62** (2000) 6754.
- [153] R. Mahendiran, T. Tanaka, A.K. Raychaudhuri, *Phys. Rev. B.* **54** (1996) 16044.
- [154] G.H. Zheng, Y.P. Sun, X.B. Zhu, W.H. Song, *Solid State Comun.* **137** (2006) 326.
- [155] X.J. Chen, C.L. Zhang, J.S. Gardner, J.L. Sarrao, C.C. Almasan, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 064465.
- [156] J.F. Mitchell, D.N. Argiou, J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, C.D. Potter, S.D. Boter, *J. Phys. Rev.* **55**(1997) 63.
- [157] S.Y. Wu, W.-H. Li, K.C. Lee, H.D. Yang, *Physica B* **259-261** (1999) 839.
- [158] R.Ganguly, V.Siruguri, I.K. Gopalakrishnan J.V. Yakhmi, *J. Phys. Condense. Matter*, **12**(2000)1683.

- [159] J.B. Macchesney, J.F. Potter, R.C. Sherwood, *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 1243.
- [160] R.L. Zhang, W.H. Song, J.M. Dai, Y.Q. Ma, Y.P. Sun. *Phys. State. Sol.(a)***200**, (2003) 393.
- [161] M.A. Senavis-Rodriguez J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.***118**,323(1995).
- [162] G.H. Jonker, J.H. Van Santen *Physica (Amsterdam)* **19 (1953)** 120.
- [163] Y.K. Tang, Y. Sun, Z.H. Cheng, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 012409.
- [164] A. Rostamnejadi, H. Salamati, P. Kameli, *J. Supercond. Nov. Magn.* **25** (2012) 1123.
- [165] V. Spasojevic, D. Markovic, V. Kusigerski, B. Antic, S. Boskovic. M. Mitric, M. Vlajic, V. Krstic, B. Matovic, *J. Alloys. Compd.* **442**(2007) 197.
- [166] W.J. Lu, X. Luo, C.Y. Hao, W.H. Song, Y.P. Sun, *J. Appl.Phys.***104** (2008) 113908.
- [167] J.M.D. Coey, "Magnetism and magnetic materials" Combridge University Press,2010,P: 77
- [168] R.-W. Li, H. Xiong, J.-R. Sun, Q.,-A, Li,Z.-H. Wang, J. Zhang, B.-G. Shen, *J. Phys. Condens. Matter* **13**(2001) 141.
- [169] V.Dyakonov, A. Slawska-waniewska, N. Piotrowski, A. Szytula, S. Baran, W. Bazela, Z. Kravchenko, P. Aleshkevich, A. Pashchenko, K. Dyyakonov, V. Varyukhin, H. Szymczak, *J.Magn. Magn. Mater.*, **322**(2010) 3072.
- [170] D. Markovic, V. Kusigerski, M. Tadic, J. Blanusa, Z. Jaglicic, N. Cvjeticanin, V. Spasojevic, *J. Alloys. Compd.* **494**(2010)52.
- [171] Y. Suzuki, H.Y. Hwang, S.W. Cheong, T. Siegrist, R.B. Van Dover, A. Asamitsu, Y. Tokura, *J.Apll.Phys.***83** (1998)7064.
- [172] J. Dormann, D. Fiorani, R. Cherkaoui, E. Tronc, F.Lucari, F.Dorazio, L.Spinu, M.Nogues, H.Kachkachi,J.Jolivet,*J.Magn. Magn. Mater.* **203** (1999) 23.
- [173] J. Dormann, L.Bseeais, D. Fiorani,*J.Phys.C: Solid State Phys.* **21** (1988) 2015.
- [174] A. Pramanik, A. Banerjee, *Phys. Rev. B* **79 (21)** (2009) 214426.
- [175] J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla, C. Vazquezze-Vazquezze, M.A. Lopez-Quintela, *Phys. Rev.B* **60** (1999) 2998.
- [176] L.E. Hueso, P. Sande, D.R. Miguens, J. Rivas, F. Rivadulla, M.A. Lopez-Quintela, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 9943.
- [177] J.Mira, J.Rivas, L.E.Hueso, F.Rivadulla, M.A.Lopez-Quintela, *J.Appl.Phys.***91** (2002) 8903.
- [178] X. Shaobo, L. Wenjian, S. Yupin. *J. Appl. Phys.***111**(2012) 063922.
- [179] Z. Juan, W. Gui, *J.Magn. Magn. Mater.* **321**(2009)43.
- [180] S. Othmani, M. Bejar, E. Dhahri, E.K. Hlil, *J. Alloys. Comp.***475**(2009)46.
- [181] A.M. Tishin, I. Apichkin, "The Magnetocaloric effect and its applications", Bristol, Institue of physics.(2003)
- [182] J.P. Liu, "Nanoscale magnetic materials and applications" Springer Verlag, (2009).
- [183] D.N.H. Nam, N.V. Dai, L.V. Hong, N.X. Phuc, S.C. Yu, M. Tachibana, E. Takayama-Muromachi, *J. Appl. Phys.***103**(2008) 043905.
- [184] M.H. Phan, S.C. Yu, *J.Magn.Mogn-Mater.* **308** (2007) 325.
- [185] V. Franco, A. Conde, J.M. Romero-Enrique, Y.I. Spichkin, V.I. Zverev, A.M. Tishin, *J. Appl. Phys.***106**(2009) 103911.
- [186] N. Kallel, S. Kallel, A. Hagaza, M. Qumezzine, *Physica B* **404**(2009)285.
- [187] Z.B. Guo, W. Yang, Y.T. Shen Y.W. Du, *Solid State Commun.* **105**(1998) 89.
- [188] M.H. Phan, T.L. Phan, S.C. Yu, N.D. Tho, N. Chau, *Phys. Status Solidi B* **241**, (2004) 1744.

- [189] A. Szewczyk, H. Szymczak, A. Wisniewski, K. Piotrowski, R. Kartaszynski, B. Dabraowski, S. Kolesnik, Z. Bukowski, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 1026.
- [190] D.T. Morelli, A.M. Mance, J.V. Mantese, A.L. Micheli, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 373.
- [191] M.H. Phan, S.B. Tian, D.Q. Hoang, S.C. Yu, C. Nguyen, A.N. Ulyanov *J.Magn.Mogn-Mater.* **258-259** (2003)309.
- [192] W.J. Lu, X. Luo, C.Y. Hao, W.H. Song, Y.P. Sun, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 113908.
- [193] Y. Xu, M. Meier, P. Das, M.R. Koblischka, U. Hartmann, *Crystal. Eng.* **5** (2002) 383.
- [194] V.K. Pecharsky, J.K. Gschnerdner *Phys. Rev.Letters*, **78 (23)** (1997) 4494

Abstract

In this thesis the electrical and magnetic properties of manganite samples with nano- and micro sizes particles prepared by sol-gel method were studied. The work was performed in two sections.

Section 1: *The bilayered manganite $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ samples with grain sizes from 150 to 1000 nm were synthesized using sol-gel method. After optimization of growth conditions, it was revealed that the samples synthesized at $\text{pH} = 7$ are single phase and the minimum temperature for getting the pure phase could not be less than 1250°C . The phase formation studies as well as systematic structural investigation showed that the samples have a $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ structure type with $I4/mmm$ space group.*

The magnetic measurements versus field and temperature on samples with different grain sizes indicated formation of the Antiferromagnetic phase by reducing the temperature which is accompany with charge ordering state. The phase transition temperature did not show any considerable size dependence but a broad transition was clearly observed for nanosize sample. Increase in saturation magnetization of the samples with smaller grain sizes was observed. Resistivity measurements with temperature were performed and the results were fitted by theoretical conduction mechanisms.

Also the effects of a wide range of Co doping on structure, transport and magnetic properties of bilayered manganites $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ were investigated. The magnetic and electric studies on low doped samples demonstrated that the charge ordering transition temperature shifts to lower temperatures and the magnetization decreases with increase in doping levels.

The heavy doped compounds were studied for the first time and the results revealed suppression of charge ordering and change in magnetic behavior of these samples. The magnetic measurements indicated the possible formation of ferromagnetic clusters and short range ferromagnetic phase for the heavy doped samples.

Section 2: *In this part, the grain size dependence of the magnetic properties of the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ samples was studied. This compound has a ferromagnetic phase at room temperature. Structural analyses showed the samples grain sizes are from around 20 nm to 100 nm and the samples have rhombohedral structure with space group $R\bar{3}C$. The magnetic investigation of the samples indicated that these compounds are soft ferromagnetic and the Curie temperature shifts to lower temperatures with grain size reduction. The calculation of effective magnetic moment of the samples based on Curie-Weiss law showed that it decreases with reduction of the grain size. Decrease in saturation magnetization was also observed with grain size. The observed behavior was*

investigated according to the core-shell model and the magnetic dead layer thickness estimated to be about 1nm for 20nm grain size sample.

The investigation of magnetic dynamic behavior of the samples based on well known phenomenological models, Nee-Brown, Vogel-Fulcher and critical slowing down models, indicated a strong interaction between particles. The Blocking/Freezing temperature displacement in nano grain size sample and their frequency dependence on ac susceptibility measurements revealed possible existence of superparamagnetism and super-spin-glass state in nano grain size samples. Magnetocaloric studies were also performed and the results demonstrated variation in isothermal magnetic entropy as well as adiabatic temperature parameter with grain size but the relative cooling power is constant.

According to the chemical stability, simple preparation, low cost materials and control on transition temperature of this compound and based on magnetocaloric studies, the LSMO could be considered as a good candidate for magnetic refrigeration above room temperature at moderate magnetic fields.



Shahrood University of Technology
Faculty of Physics

Doctor of Philosophy Thesis

*Nanomanganites synthesis and investigation of their
electrical and magnetic properties*

By:

Mohammad Hossein Ehsani

Supervisors:

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

Dr. Parviz Kameli

January 2013

