



دانشکده: فیزیک

گروه: فیزیک حالت جامد

ساخت نانوذرات منگنایت La0.8Sr0.2MnO3 به روش سنتزمیکروموجی و بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی آن

دانشجو: **جمشید مرادی**

اساتيد راهنما:

دكتر محمدابراهيم قاضى

دکتر پرویز کاملی

استاد مشاور:

دكتر محمد حسين احسانى

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۱ ب

روح ماک پردم ۲

که حالمانه به من آموخت تا چکونه در عرصه زندگی، ایسادگی را تحربه نایم

بهادرم

د یای بی کران فداکاری و مثق که وجودم برایش بمه زخ بودوو بودش برایم بمه مهر

به نواهران بزر کوار وبرادران عرز م

که بمواره مثوق من بوده دما دلکر می باشان مرایاری کرده اند

تقديروتنكر

حدوسپاس پرورد کاربی بمتاراکد لطف و کرم بی کرانش این کمترین بنده را سنرد. بر کرفت تا به وسع توان خویش کامی کوچک در کستره علم و معرفت بردارم و از خرمن دانش و تجربه بزرگان و نیک اندیشان خوشه چینی کرده باشم .

اکنون که بیاری خداوند متعال این دوره پر خاطره از دوران تحسیم را به پاین رسانده ام، حرچند واژه دارایدای آن نیت که لطف، مجت و بزرگواری کسانی که در تام دوران زندگی ام جرعه نوش دیای مهر و مجتشان بوده ام به تصویر مجتم، اما به رسم ادب و احترام بوسه بر دسانشان زده و بر خود واجب می دانم زحات تامی اعصای خانواده ام که جواره راه کشای مشطحاتم در تام مراحل زندگی بوده اند ارج نهاده و مراتب تشکر علمی و باهنی خوش را از الطاف و معرابانی آن دابراز دارم . بهچنین لازم می دانم که از زحات امات یک رانتدرم، آخایان دکتر خده ارابیم قاضی، دکتر پرویژ کایی و دکتر محد حسین احسانی که باراسایی یا و نظرات ارزنده خون شرا ان را الطاف معیانه تشکر و قدردانی نایم . بهچنین لازم می دانم که از زحات امات یک را کناده اعدی رو مراحل زندگی بوده اند ارج نه دود نقش مهمی در به شرر ساندن این پژویش داشته از معیانه تشکر و قدردانی نایم . بهچنین از آخای دکتر فیرون را منوی را کناد الند پر و می کاند اله می دکتر پرویژ کایی و دکتر محد مین احسانی که باراسایی یا و نظرات ار زنده و مراحب می در به شرسان دان این پژویش داشته از

از بحلای او نامی دوستان خوم در دانشگاه صنعتی شعرود و دانشگاه صنعتی اصفهان که تحفاقی سرنگد از صفا و صمیمیت را دکنار خود برایم به یاد کارگذاشتند نهایت تشکر و قدردانی را دارم . درپایان از تامی کسانی که به نحوی در انجام این پژوبش به من کلک کرده اند تقدیرو تشکر می نایم .

تعهدنامه

اینجانب جمشید مرادی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایاننامه ساخت نانوذرات منگنایت La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ به روش سنتزمیکروموجی و بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی آن تحت راهنمایی آقایان دکتر محمد ابراهیم قاضی، دکتر پرویز کاملی و دکتر محمدحسین احسانی متعهد میشوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت بر خوردار است.
 - در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدر ک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد 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 تاثیر گذار بودهاند در مقالات مستخرج از پایاننامه رعایت می گردد.

- 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 پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری،
 ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.

تاريخ امضاي دانشجو

مالكيت نتايج 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 می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
 - استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایاننامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیدہ:

در این پایان نامه ویژگی های ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی نانوذرات منگنایت Lao.sSro.2MnO3 مورد مطالعه قرار گرفته است. نانوذرات با روش سریع و ارزان تابش میکروموج، توسط یک مایکروویو خانگی سنتز شدند.

به منظور تشکیل فاز بلوری خالص و همچنین مطالعه تاثیر دما بر خواص فیزیکی، پودر بدست آمده در دماهای مختلف کلسینه شد. بررسی ویژگی های ساختاری نشان داد که همه ی نمونه ها دارای ساختار بلوری لوزی وجه، با گروه فضایی R-3C هستند. مطالعه ی مغناطیسی نمونه ها توسط اندازه گیری های مغناطش dc و پذیرفتاری مغناطیسی ac نشان داد که گذار فاز مغناطیسی با کاهش اندازه ذرات پهن شده و دمای کوری نمونه ها به طور قابل ملاحظه ای به دماهای پایین تر جابجا می شود. همچنین کاهش مقدار مغناطش با کاهش اندازه ذرات مشاهده شد. این رفتار توسط مدل هسته- پوسته توصیف و ضخامت لایه ی مرده ی مغناطیسی برای نانوذرات با اندازه ۳۰ نانومتر، ۲/۸۴ نانومتر تخمین زده شد.

برازش داده های تجربی با مدل های نظری نیل- برون، وگل- فولچر و مدل بحرانی کند کردن آرام، وجود برهم کنش متوسط تا قوی دو قطبی- دو قطبی را در بین نانوذرات نشان داد. از نتایج بدست آمده می توان رفتار ابرپارامغناطیس برهمکنشی را در بالای دمای قفل شدگی (یخ زدگی) و رفتار ابرشیشه ی اسپینی را در پایین دمای قفل شدگی پیش بینی کرد.

در پایان، مطالعه ی خواص الکتریکی نمونه ها با اندازه گیری مقاومت الکتریکی بر حسب دما و بررسی اثر اندازه ذرات بر مقاومت و دمای گذار عایق- فلز انجام شده است. همچنین منحنی های مقاومت ویژه در ناحیه فلزی با مدل های نظری برازش شده است.

مقالات مستخرج از پایان نامه:

- مرادی، جمشید؛ قاضی، محمد ابراهیم؛ کاملی، پرویـز؛ احسانی، محمـد حسـین؛
 سنتز نانوذرات منگنایت استرانسیوم با روش احتـراق سـریع بـه کمـک تـابش مـایکروویو"
 کنفرانس فیزیک ایران- دانشگاه یزد- شهریور ۱۳۹۱
- ۲. مرادی، جمشید؛ قاضی، محمد ابراهیم؛ کاملی، پرویےز؛ احسانی، محمد حسین؛
 ۳. رفتار ابرپارامغناطیس در نانوذرات منگنایت Lao.8Sro.2MnO3 " یازدهمین کنفرانس ماده
 چگال انجمن فیزیک ایران دانشگاه صنعتی شاهرود بهمن ۱۳۹۱

صفحه	عنوان
	فصل اول : مقدمه
	فصل دوم : خصوصیات مغناطیسی مواد
۶	۲-۱ مغناطش
9	۲-۲ پذیرفتاری مغناطیسی
۸	۲-۲-۱ پارامغناطیس
۹	۲-۲-۲ فرومغناطیس
۱۰	۲-۲-۳ پادفرومغناطیس
11	۲-۲-۴ برهم کنش دو قطبی- دوقطبی

كنش تبادلى	۵-۲-۲ برهم
ىناطيس	۶-۲-۲ دیامغ

فصل سوم : مختصری بر فیزیک منگنایت ها و نانوساختارهای مغناطیسی

۱۵
۲-۳ ساختار بلوری
۳-۳ میدان بلوری
۴-۳ واپیچش یان- تلر
۵-۳ کج شدگی هشت وجهی MnO ₆
۲-۶ خواص الکتریکی و مغناطیسی منگنایت ها
۳-۷ برهم کنش تبادلی دوگانه
۳-۸ نمودار فازی ترکیب La _{1-x} Sr _x MnO ₃ نمودار فازی ترکیب ۲۴
۹-۳ نانوساختارهای مغناطیسی
۲۷-۱–۹–۱ مقدمه
۲-۹-۳ ناهمسانگردی مغناطیسی
۳-۹-۳ نانو ذرات مغناطیسی
۳-۹-۴ ابرپارامغناطیس
۳-۹-۹ نانو ذرات برهم کنشی۳
۳۵-۳–۶ شیشه اسپینی
۳-۹-۹ روش های تجربی برای بررسی خواص مغناطیسی نانو ذرات مغناطیسی۳۷
۳-۹-۹ مغناطش بر حسب دما در مدهای FC و FC۳۷ مغناطش بر حسب دما در مدهای ۲۷
۳۹-۹-۷-۲ پذیرفتاری مغناطیسی متناوب۳۹

فصل چهارم : ساخت نمونه ها و معرفی ابزارهای مشخصه یابی و اندازه گیری

۴۴
۲-۴ ساخت نانو ذرات ترکیب La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ ساخت نانو ذرات م
۴–۲–۱ توزین پودرها
۴۵۴ تهیه محلول
۴۵-۲-۴ تابش میکروموج
۴-۲-۴ آسیاب دستی ماده متخلخل
۴-۲-۴ کلسینه کردن نمونه ها
۴-۲-۴ پرس و تهیه قطعه های مستطیلی۴۷
۴-۳ مشخصه یابی ساختاری ۴۷
۴۳-۳-۴ پراش پرتو X
۴۹-۳-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی
۵۱ FT-IR طيف ۳-۳-۴
۴-۴ ابزارهای اندازه گیری.
۴-۴-۱ پذیرفتاری مغناطیسی متناوب۵۲
۲-۴-۴ مغناطش سنج اسکو ئید(SQUID)
۴–۴–۳ اندازه گیری مقاومت الکتریکی۵۳
فصل پنجم: نتايج و بحث
۵۶ مقدمه
۵۶-۲ خواص ساختاری نانو ذرات La _{0.8} Sr _{0.2} MnO3 سست
۵۶ - ۱-۲-۵ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)
FE-SEM تصاویر ۲-۲-۵
۶۵ FT-IR آنالیز ۳-۲-۵

<i>\$</i> 9	۵-۳ خواص مغناطیسی نانو ذرات Lao.8Sro.2MnO3
۶۶	۵-۳-۵ اندازه گیری مغناطش dc
<i>99</i>	۵-۳-۱ مغناطش بر حسب دما
٧٠	۵-۳-۱-۲ مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی
٧٩	۵-۳-۵ پذیرفتاری مغناطیسیac در نانوذرات منگنایت Lao.8Sro.2MnO3
٨٨	۵-۴ خواص الكتريكى نانوذرات منگنايت La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃
۹۱	۵–۴–۱ بررسی رفتار نمونه ها در پایین دمای گذار عایق- فلز (T <t<sub>M-I)</t<sub>
۱۰۰	نتیجه گیری
۱۰۲	مراجع

فهرست شکل ها

كل	ش
ل ۲-۱: جهت گیری ممان های یک ماده ی پارامغناطیس و تغییرات مغناظش آن با میدان	شکا
ل ۲-۲: جهت گیری ممان های یک ماده فرومغناطیس و تغیرات مغناطش آن با میدان	شكإ
ل ۲-۳: جهت گیری ممان های یک ماده پادفرومغناطیس و تغیرات مغناطش آن با میدان	شكإ
ل۲-۴: اتم های دیامغناطیس ممان مغناطیسی خالص ندارند۳	شكإ
ل ۳-۱: (الف) سلول واحد ساختار پروسکایتی مکعبی (ب) ساختار مکعبی (ج) ساختار راست گوشه و (د) ساختار لـوزی ،	شکا وجه
ل۳-۲: (الف) شکافتگی تراز 3 <i>d</i> یون Mn در اثر میدان بلوری (ب) چگونگی همپوشانی اربیتال های اکسیژن بـا اربیتـال ه و ₂ و 1 ₂ اربیتال _{xy} که یک اربیتال ₂ است همپوشانی ضعیفی بااربیتال 2p اکسیژن دارد، در حالی کـه اربیتـال ه	شکر های
اربیتال های e_s هستند همپوشانی قوی با اربیتال $2p$ اکسیژن دارند۸ که اربیتال های e_s هستند همپوشانی قوی با اربیتال	ى ₂

19	شکل ۳-۳: شکافتگی تراز e _g و اثر یان- تلر در دو مد2Q و Q2
ب دما برای ترکیب منگنایت La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ ۲۲	شکل ۳-۴: نمودارهای مقاومت الکتریکی و مغناطش ویژه بر حس
ون e _g بین دو یون منگنز همسایه	شکل ۳-۵: (الف) مدل تبادل دو گانه زنر (ب) دامنه جهش الکتر
۲۵	شکل۳-۶: نمودار فازی کامل ترکیب La _{1-X} Sr _X MnO ₃
ِ پارامغناطیس بـرای D < D _p (ب) فرومغنـاطیس تـک D > D - D - D - D - D - D - D	شکل۳-۲: میدان وادارندگی برحسب اندازه ذرات: (الف) حالت ابر حوزه ای برای D _p < D < D _s (ج) حالت چند حوزه ای برای D _s
مالی بـا محـور آسـان(ب) انـرژی سـد پتانسـیل ناشـی از کوچکتر از میدان وادارندگی۳۲	شکل ۳-۸:(الف) جهت گیری نسبی بردار مغناطش و میدان اع ناهمسانگردی موثر بر حسب زاویه در میدان های اعمالی صفر و
ترین همسایگان در شـبکه مربعـی (ب) پیکربنـدی ناکـامی ۶۳۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰	شکل ۳-۹ (الف) پیکربندی بدون ناکامی پادفرومغناطیسی نزدیک پادفرومغناطیسی نزدیکترین همسایگان در شبکه مثلثی
رات بـر هـم کنشـی MnFe ₂ O4 در فرکـانس هـای اعمـالی ۳۹	شکل۳-۱۰: تغییرات دمایی پذیرفتاری مغناطیسی ac در نـانو ذ مختلف : (الف) قسمت حقیقی و (ب) قسمت موهومی
مت الكتريكي	شکل ۴-۱: نمایی از آرایش چهار نقطه ای برای اندازه گیری مقاو
۳۰ ثانیه تحت تابش ۹۰۰W بوده است۵۷	شکل۵-۱: الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه ای که ۳ دقیقه و
ه گیری شده است	شکل ۵-۲: الگوهای پراش پرتو X نمونه ها که دردمای اتاق انداز
(ج) C1200 (ج)	شکل ۵-۳ : تحلیل ریتولد نمونه های (الف) C600، (ب) C900،
ی تکلیس	شکل ۵-۴: تغییرات پارامترهای شبکه و حجم سلول واحد با دما
۶۴ ۲۱200 (چ) ۲۱200 (چ)	شکل ۵-۵: تصاویر FE-SEM نمونه های C600 (الف)، C900 (ب
رای نمونه های C600، C600، C1200، C1200 ۶۵	شکل ۵-۶ : طیف عبور امواج مادون قرمز به روش تبدیل فوریه ب
دو مد اندازه گیری FC وZFC	شکل ۵-۷: مغناطش نمونه های S600 و S750 برحسب دما در ه
دو مد اندازه گیری FC و ZFC	شکل ۵-۸: مغناطش نمونه های S900 و S1200 برحسب دما در
× ،	شکل۵-۹: وابستگی دمایی مشتق مغناطش FC نمونه های 600
ـرای نمونـه هـایS600، S750، S900 و S1200 در دمـای ۵	شکل۵-۱۰: منحنی های مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی ب کلوین

شکل ۵-۱۱: برازش خطی قسمت میدان های قوی به میدان صفر منحنی M ² بر حسب H/M برای نمونه های S600 S750 ۳۳
شکل ۵-۱۲: برازش خطی قسمت میدان های قوی به میدان صفر منحنی M ² بـر حسـب H/M بـرای نمونـه هـای S900 و S1200
شکل ۵-۱۳: حلقه های پسـماند مغناطیسـی نمونـه هـای S600، S750، S900 و S1200 در دمـای ۵کلـوین و میـدان هـای مغناطیسی از 2KOe تا2Koe
شکل ۵-۱۴: رفتارحلقه پسماند نمونه ها در محدوده میدان های کوچک در دمای ۵کلوین
شکل ۵-۱۵: منحنی های مغناطش نمونه های S600 و S750 بر حسب میدان مغناطیسی در دمای ۳۰۰ کلوین۷۹
شکل ۵-۱۶ : منحنی های پذیرفتاری مغناطیسی متناوب نمونـه هـایS600، S750، S900 و S1200 بـر حسـب دمـا،(الـف) قسمت حقیقی، (ب) قسمت موهومی.
شکل ۵-۱۷: منحنی های پذیرفتاری مغناطیسی متناوب نمونـه یS600، بـر حسـب دمـا و در فرکانسـهای مختلـف، (الـف) قسمت حقیقی، (ب) قسمت موهومی.
شکل ۵-۱۸: منحنی برازش یافته داده های تجربی نمونه S600 بدست آمده از پذیرفتاری مغناطیسی با رابطه نیل– برون ۸۴
شکل ۵-۱۹: منحنی برازش یافته داده های تجربی نمونه S600 بدست آمده از پذیرفتاری مغناطیسی با رابطه وگـل- فـولچر. ۸۵
شکل ۵-۲۰: برازش خطی منحنی $\log_{10} f$ بر حسب ($\log(T/T_g-1)$ در نمونه S600
شکل ۵-۲۱: قسمتی از منحنی مغناطش FC نمونه S600 در دماهای پایین
شکل ۵-۲۲: نمودارهای مقاومت ویژه الکتریکی نمونه های S600، S750، S900 و S1200 بر حسب دما
شکل ۵-۲۳: مقاومت الکتریکی نمونه کلوخه سازی شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد بر حسب دما۹۰
$ ho = ho_0 + ho_2 T^2$ (الف) منحنی مقاومت ویژه نمونه S600 بر حسب دما در ناحیه فلزی، برازش یافته با معادلات (الف) (الف) $ ho = ho_0 + ho_2 T^2$ (ب) $ ho = ho_0 + ho_{2.5} T^{2.5}$ (ب) $ ho = ho_0 + ho_{2.5} T^{2.5}$
شـــکل ۵-۲۵: منحنـــی مقاومــت ویــژه نمونــه S600 بــر حســب دمــا در ناحیــه فلــزی، بــرازش یافتــه بــا ورابطه ۲۵-۵: منحنــی مقاومــت ویــژه نمونــه مونــه $\rho_{FM} = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} + \rho_e T^{1/2} - \rho_s LnT + \rho_p T^5$ رابطه ۲۵-۵
شــكل ۵-۲۶ : منحنــى مقاومــت ويــژه نمونــه S750 بــر حسـب دمــا در ناحيــه فلــزى، بــرازش يافتــه بــا معـادلات (الف) $ ho = ho_0 + ho_2 T^2 + ho^{4.5} T^{4.5}$ (ج) ، $ ho = ho_0 + ho_{2.5} T^{2.5}$ (ب) $ ho = ho_0 + ho_2 T^2$

شکل ۵-۲۷: منحنی مقاومت ویژه نمونه S900 بر حسب دما در ناحیه فلزی، برازش یافته با معادله (الـف) $\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2$ (ب) هم (ل.ف) ۹۵ $\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho^{4.5} T^{4.5}$ (ج) $\rho = \rho_0 + \rho_{2.5} T^{2.5}$ (ب)
شـكل ۵-۲۸: منحنـى مقاومـت ويـژه نمونـه S1200 بـر حسـب دمـا در ناحيـه فلـزى، بـرازش يافتـه بـا معـادلات (الف) $ ho = ho_0 + ho_2 T^{2.5}$ (ب) $ ho = ho_0 + ho_2 T^{2.5}$ (الف) $ ho = ho_0 + ho_2 T^{2.5}$
ادامـه شــکل ۵-۲۸: (ج) منحنـی مقاومـت ويـژه نمونـه S1200 بـر حسـب دمـا در ناحيـه فلـزی، بـرازش يافتـه بـا معادله شـکل ۵-۲۸: (ج) منحنـی مقاومـت ويـژه نمونـه معادله ۹۶. معادله $\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho^{4.5} T^{4.5}$
شـــکل ۵-۲۹: منحنـــی مقاومــت ویــژه نمونــه S750 بــر حســب دمــا در ناحیــه فلــزی، بــرازش یافتــه بــا (رابطه ۲۹-۲ منحنــی مقاومــت ویــژه نمونــه مونــه $\rho_{FM} = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} + \rho_e T^{1/2} - \rho_s LnT + \rho_p T^5$
شـــکل ۵-۳۰: منحنـــی مقاومــت ويــژه نمونــه S900 بــر حســب دمــا در ناحيــه فلــزی، بــرازش يافتــه بــا $\rho_{FM} = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} + \rho_e T^{1/2} - \rho_s LnT + \rho_p T^5$ رابطه رابطه در ناحيــه فلــزی، بــرازش يافتــه بــا
شـــکل ۵-۳۱: منحنـــی مقاومــت ويــژه نمونــه S1200 بــر حســب دمــا در ناحيــه فلــزی، بــرازش يافتــه بــا رابطه $\rho_{FM} = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4,5} T^{4,5} + \rho_e T^{1/2} - \rho_s LnT + \rho_p T^5$

فهرست جدول ها

صفحه	جدول
۵-۱: اندازه بلورک ها، ثابت های شبکه، حجم سلول واحد و پارامترهای مربوط به تحلیل ریتولد۶۱	جدول (
۵-۲ : دمای کوری (T _c) بدست آمده از مشتق دمایی مغناطش dc و پذیرفتاری ac	جدول ۵
۵-۳: میدان وادارندگی و مغناطش باقیمانده نانوذرات La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ کلوخه شده در دماهای مختلف۷۸	جدول (
۵-۴: ضریب همبستگی خطی و ضرایب استفاده شده برای برازش منحنی مقاومت ویـژه نمونـه هـای S600، S750، S750، S1200	جدول ۵ \$900 و

ص

۱ فصل اول: مقدمه

امروزه حس کنجکاوی بشر برای کشف حقایق و همچنین نیاز روز افزون او باعث پیشرفت وی در عرصه های مختلف علمی و پژوهشی شده است. دانشمندان و محققان زیادی در رشته های مختلف به دنبال کشف پدیده ها و ثبت اختراعات جدید هستند و برای رسیدن به این هدف تلاش می کنند. در بین رشته های متعدد، فیزیک یکی از گسترده ترین آنها است که به شاخه های مختلفی تقسیم می شود. مغناطیس یکی از مهمترین شاخه های فیزیک حالت جامد می باشد که موضوعات مرتبط با آن دارای گستردگی فراوانی است. مواد مغناطیسی در صنعت و تکنولوژی کاربرد فراوانی دارند.

همچنین امروزه نانو فناوری به عنوان یکی از فناوری های برتر در زمینه های مختلف علوم شامل: فیزیک، شیمی، زیست شناسی، غیرہ و نیز علوم کاربردی از جمله: مهندسی مکانیک، مهندسی برق و الکترونیک، مهندسی مواد، مهندسی پزشکی، مهندسی محیط زیست و غیره مطرح می باشد. توجه به پیشرفت های شگرفی که در زمینه نانو فناوری در سال های اخیر صورت گرفته و تصویر نقش این تکنولـوژی در آینـده جهان بی شک تداعی کننده ی یک انقلاب فناوری نوین، در دنیای صنعتی امروز می باشد. در این میان نانوذرات مغناطیسی به دلیل داشتن پتانسیل های کاربردی فراوان دارای جایگاه خاصی هستند. چون با تغییر اندازه ذرات پدیده های جالب توجهی در آنها ظاهر می شود. ذراتی که تا زیر ۱۰۰ نانومتر کوچک شده اند، با وضعیتی روبرو می شوند که نسبت سطح به حجم ذرات بیشتر شده و پدیده های کوانتومی در آنها بروز می کند. بنابراین 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، حالت ابراسپین شیشه ای، اثرات بایاس تبادلی و غیره دیده می شود. جابه جایی 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. ابرپارامغناطیس در ایجاد محیط های ضبط مغناطیسی با حجم بالا که امروزه بسیار مورد توجه است، نقش کلیدی دارد.

در این پایان نامه، نانوذرات مغناطیسی منگنایت La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ با یک روش جدید و سریع

ساخته شدند و تعدادی از خواص فیزیکی آن ها مورد مطالعه قرار گرفت. منگنایت ها دسته ای از اکسیدهای منگنز هستند که دارای خصوصیات فیزیکی جالب توجهی اند. اولین مطالعات تجربی بر روی خواص فیزیکی این مواد در سال ۱۹۵۰ توسط جانکر و ون سانتن انجام شد[۱]. اولین مدل نظری در مورد این ترکیبات موسوم به مدل تبادل دو گانه در سال ۱۹۵۱ توسط زنر ارائه شد[۲]. این مدل به عنوان یکی از کارآمدترین مدل ها برای توجیه بسیاری از خواص مشاهده شده در منگنایت ها به کار می رود. این مدل بعدها توسط اندرسون و هاسگاوا تعمیم داده شد[۳].

منگنایت ها تا سال ۱۹۹۴ زیاد شناخته شده نبودند تا اینکه با کشف پدیده ی^۱ CMR (مغناط مقاومت فوق العاده بزرگ) نظر دانشمندان و محققان به این مواد جلب شد[۴]. کاربرد وسیع منگنایت ها در صنعت و تکنولوژی باعث شده تا محققان نسبت به این ترکیبات علاقه ی زیادی نشان دهند. استفاده در حسگرهای فشار و دما و همچنین حسگرهای میدان مغناطیسی، هدهای مغناطیسی، حافظه های مغناطیسی و کاربردهای پزشکی نانو مواد این ترکیبات از جمله ی موارد کاربردی این مواد به شار می آیند.

بررسی خواص فیزیکی نانوساختارها، از جمله نانوذرات منگنایت ها، یکی از زمینه های جدید پژوهشی و همچنین کاربردی به حساب می آید. تحقیقات نشان داده است که نانوساختارهای منگنایت ها اغلب خواص متفاوتی نسبت به نمونه های تک بلور و کپه ای دارند. در نانو ذرات منگنایت ها، خواص ویژه ای مانند خاصیت ابرپارامغناطیس و ابر شیشه ی اسپینی مشاهده می شود [۵،۶]. نانوذرات مغناطیسی در حالت ابرپارامغناطیسی کاربردهای مختلفی در پزشکی مانند دارو رسانی، افزایش کنتراست تصویر در MRI و گرمادرمانی سرطان دارند. منگنایت های با دمای کوری نزدیک به دمای اتاق مانند ترکیب

¹ Colossal magnetoresistance

، برای گرما درمانی سرطان مناسب می باشند. $La_{1-x}Sr_{x}MnO_{3}$

در فصل دوم این پایان نامه خواص مغناطیسی مواد به اختصار مرور شده است. در فصل سوم، به منظور آشنایی با منگنایت ها، به ساختار بلوری و الکترونی آنها اشاره شده و خواص الکتریکی و مغناطیسی منظور آشنایی با منگنایت ها، به ساختار بلوری و الکترونی آنها اشاره شده و خواص الکتریکی و مغناطیسی منگنایت منگنایت که منگنایت ایم مازی آن مرور شده و به برخی از پدیده های ایجاد شده در اثر کاهش اندازه ذرات با مروری بر مقالات اشاره شده است.

در فصل چهارم، به روش ساخت نانومنگنایت La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ اشاره شده وضمن معرفی این روش، به اختصار توضیحاتی درباره پراش پرتو X، تصاویر FE-SEM، طیف FT-IR، پذیرفتاری مغناطیسی متناوب، مغناطشdc و اندازه گیری مقاومت الکتریکی با روش چهار نقطه ای که برای مطالعه ی خواص فیزیکی این ترکیب استفاده شده اند، ارائه شده است.

در فصل پنجم، خواص فیزیکی نانومنگنایت های La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ در اندازه های متفاوت بر پایه مشخصه یابی ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی مورد مطالعه قرار گرفته است.

[\] Hyperthermia

۲ فصل دوم: خصوصیات مغناطیسی مواد

با توجه به موضوع بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی در این پایان نامه، آشنایی با مبانی مربوط به مواد مغناطیسی و شناخت آنها لازم می باشد. بنابراین در این فصل تقسیم بندی مواد مغناطیسی و برخی ویژگی های کلی آنها به طور اجمالی بررسی می شود. بهترین راه برای متمایز کردن انواع مواد مغناطیسی، بررسی نحوه ی پاسخ آنها به میدان مغناطیسی خارجی است که بر همین اساس می توان آنها را تقسیم بندی کرد.

۲-۱ مغناطش

در درون ماده جریانی موسوم به جریان اتمی وجود دارد که می توان آن را همانند جریان در یک حلقه جریان در دیت حلقه جریان در نظر گرفت. بنابراین همانطوریکه به یک حلقه جریان گشتاور دوقطبی مغناطیسی نسبت داده می شود، برای جریان اتمی نیز می توان یک گشتاور دو قطبی مغناطیسی m، در نظر گرفت.

برای مجموعه ای از اتم ها، مغناطش به صورت گشتاور دو قطبی در واحد حجم تعریف می شود:

$$M = \lim_{\Delta V \to 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i} m_{i}$$
(1-٢)

که در آن m_i گشتاور مغناطیسی i امین اتم است.

۲-۲ پذیرفتاری مغناطیسی

پذیرفتاری مغناطیسی، پاسخ ماده ی مغناطیسی در مقابل میدان خارجی H است و به صورت زیر بیان می شود:

$$\chi = \frac{M}{H} \tag{(Y-Y)}$$

پذیرفتاری مغناطیسی که با اعمال میدان مغناطیسی ثابت بدست می آید پذیرفتاری dc نامیده می شود:

$$\chi_{dc} = \frac{M}{H_{dc}} \tag{(Y-Y)}$$

و پذیرفتاری مغناطیسی که با اعمال میدان مغناطیسی متناوب بدست می آید پذیرفتاری ac نامیده می شود:

$$\chi_{ac} = \frac{M}{H_{ac}} \tag{(f-T)}$$

$$H(t) = H_{ac} \cos \omega t \tag{\Delta-T}$$

در این صورت مغناطش وابسته به زمان M(t) به صورت زیر نشان داده می شود:

$$M(t) = H_{ac} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\chi'_{n} \cos n \, \omega t + \chi''_{n} \sin n \, \omega t \right]$$
(9-Y)

که در آن
$$\chi'_n + i \chi''_n = \chi'_n + i \chi''_n$$
 امین هارمونیک پذیرفتاری است[۷]. با توجه به معادله
ی فوق مولفه های حقیقی و موهومی پذیرفتاری به صورت زیر تعریف می شوند:

$$\chi'_{n} = \frac{1}{\pi H_{ac}} \int_{0}^{\pi} M(t) \cos(n\omega t) d(\omega t)$$
(Y-Y)

$$\chi''_{n} = \frac{1}{\pi H_{ac}} \int_{0}^{\pi} M(t) \sin(n\omega t) d(\omega t)$$
(A-Y)

در این معادلات $\chi_1^{'}$ قسمت حقیقی پذیرفتاری و $\chi_1^{'}$ قسمت موهومی پذیرفتاری که معرف اتـلاف انـرژی

ناشی از پسماند است. پذیرفتاری مغناطیسی یکی از خصوصیات مهم مواد مغناطیسی و ابزاری قدرتمند برای تعیین نوع فاز مغناطیسی مواد و تعیین دمای گذار مغناطیسی آنها است که مواد بر اساس چگونگی پاسخگویی آنها به میدان مغناطیسی خارجی و نظم مغناطیسی، به مواد فرومغناطیس، پارامغناطیس، پادفرومغناطیس، فری مغناطیس و دیامغناطیس تقسیم می شوند[۸،۹].

۲-۲-۱ پارامغناطیس

اتم هایی که لایه ی بخشی پر دارند، به دلیل حرکت های مداری و اسپینی الکترون هایشان دارای گشتاور مغناطیسی هستند. بنابراین اتم ها یا مولکول هایی که تعداد الکترون های آنها فرد است، یک اسپین الکترونی غیر جفت و یک گشتاور مغناطیسی خالص دارند.

پارامغناطیس ها در غیاب میدان خارجی مغناطش خودبخودی ندارند. دلیل این مساله این است که در این سیستم ها هیچ بر هم کنشی بین اسپین ها وجود ندارد و ارتعاشات گرمایی باعث می شوند که اسپین ها به طور کاتوره ای جهت گیری کنند. حتی در حضور میدان مغناطیسی هم مقدار مغناطش کوچک است، زیرا کسر کوچکی از اسپین ها در جهت میدان جهت گیری می کنند. این کسر تابعی از قدرت میدان اعمالی است. در شکل ۲-۱ به طور طرح وار ممان های مغناطیسی یک سیستم پارامغناطیسی در غیاب میدان خارجی نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود ممان ها



شکل ۲-۱: جهت گیری ممان های یک ماده ی پارامغناطیس و تغییرات مغناظش آن با میدان[۱۰].

۲-۲-۲ فرومغناطیس

فرومغناطیس به فاز مغناطیسی گفته می شود که ماده در یک میدان مغناطیسی خارجی مغناطیده شود و مغناطیدگی خود را برای مدتی بعد از آنکه میدان برداشته شد حفظ کند. از لحاظ تـاریخی واژه ی فرومغناطیس به هر ماده ای که می توانست مغناطش خود به خودی (ممان مغناطیسی خالص در غیاب میدان خارجی) نشان دهد اطلاق می شد. با این حال هنگامی که بیشتر از یک نوع اتم یا یون در شـبکه وجود داشته باشد، ممکن است گونه های دیگری از مغناطش خودبخودی(مثلاً فری مغناطیس) یافت شود. یک تعریف خاص برای مواد فرومغناطیس به این صورت بیان می شود: یک ماده زمانی فرومغناطیس است که همه ی یون های مغناطیسی آن یک سهم مثبت در مغناطش کل داشته باشند، یعنی تمام ممان های مغناطیسی هم جهت باشند. در واقع فرومغناطیس ها از نواحی کوچک موسوم به حوزه های مغناطیسی که دارای ممان مغناطیسی خالص و مغناطش خودبخودی هستند تشکیل شده اند. با اعمال میدان مغناطیسی خارجی، این حوزه ها رشد کرده و ممان مغناطیسی آن ها در جهت میدان قـرار مـی گیرند. تغییرات مغناطش در این مواد با میدان به صورت غیرخطی است. در شکل ۲-۲ ممان های مغناطیسی یک فرومغناطیس به صورت طرح وار نشان داده شده است. مشاهده می شود که ممان های مغناطیسی همگی در یک جهت اند. کبالت (Co)، آهن (Fe) و نیکل (Ni) از جمله فرومغناطیس های شناخته شده هستند.



شکل ۲-۲: جهت گیری ممان های یک ماده فرومغناطیس و تغیرات مغناطش آن با میدان [۱۰].

دمای کوری

دمایی که بالاتر از آن سیستم از فاز فرومغناطیسی به فاز پارامغناطیسی گذار کند دمای کوری (Tc) نامیده می شود. این گذار فاز به این دلیل است که انرژی گرمایی بالاتر از این دما به اندازه ی کافی بزرگ است تا بر نظم ممان های مغناطیسی غلبه کرده و آنها را بی نظم کند. دمای کوری جزء مشخصه های فیزیکی هر ماده ی فرومغناطیسی است و برای مواد مختلف مقدار متفاوتی دارد.

۲-۲-۳ پادفرومغناطیس

در مواد پادفرومغناطیس، ممان های مغناطیسی طبق یک الگوی با قاعده جهت گیری می کنند. به این صورت که اسپین اتم های مجاور در جهت مخالف هم جهت گیری می کنند. اغلب پادفرومغناطیس ها ساختاری با دو زیر شبکه دارند که ممان های هر زیر شبکه با یکدیگر هم جهت، اما مخالف ممان های زیر شبکه ی دیگرند و در مجموع مغناطش کل سیستم صفر است. پذیرفتاری این مواد، مثبت و دمای گذار آنها دمای نیل خوانده می شود. در بالاتر از این دما سیستم خاصیت پادفرومغناطیسی خود را از دست داده و پارامغناطیس می شود. اکسیدهایی مانند FeO و MnO و MnO پاد فرومغناطیس هستند. در شکل ۲-۳ ممان های مغناطیسی یک پادفرومغناطیس نشان داده شده است. همانگونه که از شکل دیـده



شکل ۲-۳: جهت گیری ممان های یک ماده پادفرومغناطیس و تغیرات مغناطش آن با میدان[۱۰].

در اینجا سؤالی که مطرح می شود این است که منشا نظم مغناطیسی در مواد فرومغناطیس و پادفرومغناطیس چیست؟ برای پاسخ به این سؤال دو نوع برهم کنش را بررسی می کنیم.

۲-۲-۴ برهم کنش دو قطبی- دوقطبی

دو دو قطبی مغناطیسی با ممان های مغناطیسی $\overrightarrow{m_1}$ و $\overrightarrow{m_2}$ که با بردار \overrightarrow{r} از هم جدا شده باشند، دارای انرژی پتانسیل بر هم کنشی زیر هستند:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{m}_1 \cdot \vec{r}) (\vec{m}_2 \cdot \vec{r})]$$
(1)"-1)

این انرژی به مقدار و فاصله ی ممان ها از هم و جهت گیری نسبی آنها بستگی دارد. از این رابطه می توان مرتبه ی بزرگی انرژی پتانسیل بر هم کنشی را تخمین زد. فرض کنید اندازه ی ممان ها در حد مگنتون برو، مرتبه ی بزرگی انرژی پتانسیل بر هم کنشی را تخمین زد. فرض کنید اندازه ی ممان ها در حد مگنتون بور، $m_1 \approx r_2 \approx 0.1 m$ م $m_2 \approx 1 \mu_B$ و فاصله ی آنها در حد آنگسترم $m_1 \approx 0.2 m$ باشد در این صورت مقدار انرژی از مرتبه $m_1 \approx 0.2 = (\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} Am^2)$ و فاصله ی آنها در حد آنگسترم $m_1 \approx m_2 \approx 1 \mu_B$ معادل این صورت مقدار انرژی از مرتبه $m_1 \approx 0.1 m$ و فاصله ی آنها در حد آنگسترم $m_1 \approx 0.1 m$ معادل این صورت مقدار انرژی از مرتبه $m_1 \approx 0.2 = m_2 \approx 10^{-24}$ معادل این صورت مقدار انرژی از مرتبه $m_1 \approx 0.2 = 0.2 m$ و فاصله ی آنها در حد آنگسترم $m_1 \approx 0.1 m$ و معادل این صورت مقدار انرژی از مرتبه $m_1 \approx 0.2 = 0.2 m$ و فاصله ی آنها در حد آنگسترم $m_1 \approx 0.1 m$ و این در در معادل این صورت مقدار انرژی از مرتبه $m_1 \approx 0.2 m$ و فاصله ی آنها در حد آنگسترم $m_1 \approx 0.2 m$ و معادل این صورت مقدار انرژی از مرتبه $m_1 \approx 0.2 m$ و فاصله ی آنها در حد آنگسترم $m_1 \approx 0.2 m$ و معادل این صورت مقدار انرژی از مرتبه $m_1 \approx 0.2 m$ و فقط در دماهای بسیار بالاتر هم دارای نظم مغناطیسی اند. بنابراین برهمکنش دارای دو قطبی و دو مای ایجاد نظم مغناطیسی بسیار ضعیف است و فقط در دماهای بسیار پایین دارای اهمیت است[۱۱].

۲-۲-۵برهمکنش تبادلی

بررسی ها نشان داده است که بر هم کنش دو قطبی – دو قطبی نمی تواند رفتار فرومغناطیس را توجیه کند و باید به دنبال بر هم کنش دیگری بود که خیلی قویتر باشد. 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 هسته حرکت می کنند. دو احتمال برای ترتیب قرار گرفتن اسپین های این الکترون ها وجود دارد. یا اسپین ها موازی اند و یا اینکه پادموازی هستند. اگر اسپین ها موازی باشند اصل طرد اقتضا 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 اند، به واسطه ی نیروی دافعه ی بزرگ کولنی بین آنها، انـرژی افزایش می یابد. این مورد به تنهایی حالت اسپین های موازی را مرجح می کند ولی موارد دیگـری است که مورد قبلی را جبران و حالت اسپین های پاد موازی را مرجح می کند. اینکه کدام حالـت واقعاً وجـود دارد بستگی به این دارد که کدامیک از موارد فوق غالب است. در مولکول هیدروژن حالت پایه متنـاظر با آرایش پاد موازی، یعنی حالت غیر مغناطیسی است. ولی در مولکول هیدروژن حالت پایه متنـاظر با آرایش پاد موازی انرژی کمتری دالت یایه متنـاظر با آرایش پاد موازی ای موارد فوق غالب است. در مولکول هیدروژن حالت پایه متنـاظر با آرایش پاد موازی، یعنی حالت غیر مغناطیسی است. ولی در مواد فرومغناطیس حالت عکس غالب است و آرایش موازی انرژی کمتری دارد. انرژی بین دو اسپین را می توان به شکل $2 \bar{s}$ آ \bar{s} آ \bar{s} و $2 \bar{s}$ آرایش موازی انرژی کمتری دارد. انرژی بین دو اسپین را می توان به شکل $2 \bar{s}$ آ \bar{s} آری ای که بر و $2 \bar{s}$ که را و $2 \bar{s}$ که را و $2 \bar{s}$ آریش موازی انرژی کمتری دارد. انرژی بین دو اسپین را می توان به شکل $2 \bar{s}$ آ \bar{s} رای اینکه بر آمی موازی انرژی کمتری دارد. انرژی بین دو اسپین ما می موازی تبددی می شود. برای اینکه بر آ \bar{s} اسپین ها هستند و i ثابت تبادل نام دارد، نوشت . انرژی $x_{s,s}$ انرژی حالت اسپین های مـوازی اسپین های مـوازی اند و نیز می انرژی می مای بادموازی ($2 \bar{s}$ است. نکته ایـن است که $(2 \bar{s} = 1)$ مساوی $2 \bar{s}$ است. در حالی که در حالت اسپین های پادموازی ($2 \bar{s} = 1$) مقـدار انـرژی $2 \bar{s}$ است. در نتیجه فقط در صورتی که i مثبت باشد، $2 \bar{s}$ کوچکتر از $2 \bar{s}$ است. نکته ایـن است که $2 \bar{s}$ است. در نتیجه فقط در صورتی که i مثبت باشد، $2 \bar{s}$ کوچکتر از $2 \bar{s}$ است. نکته ایـن است که اصل طرد به یک نیروی وابسته به اسپین بین گشتاورهای مغناطیسی منجر می شود که شدت ایـن نیـرو اسل طرد به یک نیروی وابسته به اسپین بین گشتاورهای مغناطیسی منجر می شود که شدت ایـن نیـرو اسل طرد به یک نیروی وابسته به اسپین می شود که خیلی قویتر از برهم کنش دو قطبی – دو قطبی است. ایـن ایـن نیـرو ایـن بیـرو می کنش، بر هم کنش تبادلی است [۱۲].

۲-۲-۶ دیامغناطیس

وقتی یک میدان مغناطیسی به یک ماده دیامغناطیس اعمال می شود، در داخل ماده یک میدان مغناطیسی القایی در خلاف جهت میدان اعمالی ایجاد می شود که باعث دفع ماده از میدان خارجی می شود. رفتار دیامغناطیسی در اتم هایی که اربیتال پر دارند بهتر مشاهده می شود. موادی که خواص مغناطیسی دیگر (مانند فرومغناطیس ها) از خود نشان می دهند نیز خاصیت دیامغناطیسی دارند اما این خاصیت در مقایسه با خواص دیگر آنقدر ضعیف است که به چشم نمی آید. پذیرفتاری مواد دیامغناطیس مقداری منفی است. گازهای نجیب، فلزاتی مانند ur و مولکول های دو اتمی مانند gH و N2 جزء دیامغناطیس ها هستند[۱۳]. در شکل ۲-۴، رفتار مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی در مواد دیامغناطیس به صورت طرح وار نشان داده شده است.



شکل۲-۴: اتم های دیامغناطیس ممان مغناطیسی خالص ندارند[۱۰].

۳ فسی سوم : محضری سر فنریک مکنایت او نانوساختار ای

مغناطسي

۳–۱ مقدمه

منگنایت ها دسته ای از اکسیدهای منگنز هستند که به دلیل خصوصیات فیزیکی جالبی که دارند مورد توجه محققان و دانشمندان قرار گرفته اند. اولین مدل نظری مربوط به این ترکیبات موسوم به مدل تبادل دو گانه توسط زنر در سال ۱۹۵۱ ارائه شد . با کشف پدیده ی CMR (مغناطومقاومت فـوق العـاده بزرگ) در حدود سال های ۱۹۹۴–۱۹۹۳، تحقیقات بر روی این ترکیبات وارد عرصه ی جدیدی شد. خواص این مواد بستگی زیادی به مقدار و نوع آلایش، دما، فشار، میدان مغناطیسی، مقدار اکسیژن و روش ساخت آنها دارد. ساختار بلوری منگنایت ها ممکن است لایه ای یا پروسکایتی باشد. در حالت کلی فرمول A عمومی منگنایت ها از سری رادلسون– پاپر، Mn_nO_{3n+1} ، Mn_nO_{3n+1} ، بدست می آید. در این رابطـه یک کاتیون سه ظرفیتی و B یک کاتیون دو ظرفیتی و n نشان دهنده نوع لایه ای یا پروسکایتی بودن ترکیبات است. n=1 ترکیب تک لایه و n=2 ترکیب دو لایه را مشخص می کند. $m=\infty$ ساختار يروسكايتي را نشان مي دهد[١۴]. منگنايت ها از دسته مواد مغناطيسي با همبستگي الكتروني قـوي انـد که در بین درجات آزادی آنها، یعنی بار، اسپین، شبکه و اوربیتال، بر هم کنش های مختلفی وجـود دارد که باعث می شود تنوع فازی زیادی در این ترکیبات وجود داشته باشد. در واقع نمودار فازی این ترکیبات بسیار پیچیده است. از جمله کاربردهای این ترکیبات می توان به استفاده در حافظه های مغناطیسی، هدهای مغناطیسی، حسگر میدان مغناطیسی و غیرہ اشارہ کرد.

۲-۳ ساختار بلوری

فرمول عمومی منگنایت های پروسکایتی به صورت $R_{1-x}A_{x}MnO_{3}$ است که در آن R یک یا چند کاتیون خاکی نادر سه ظرفیتی مانند Pr^{3+} ، La^{3+} و R یک یا چند کاتیون قلیایی خاکی دو d نادر سه ظرفیتی مانند R^{3+} و R^{3+} و R^{3+} می باشد[۱۵]. ظرفیتی مانند R^{2+} ، Sr^{2+} می باشد[۱۵].

منگنایت ها را می توان بـه صـورت $O_3^{2-}O_3^{2+}(Mn_{1-x}^{3+}M_x^{2+})O_3^{2-}$ توصیف کـرد. در واقـع آلایـش جایگاه R با یک کاتیون دو ظرفیتی منجر به تغییر در ظرفیت یون Mn^{3+} و به وجود آمدن Mn^{4+} مـی شود. یک ترکیب پروسکایت با فرمول $RMnO_3$ دارای ساختار مکعبی است که در آن کاتیون هـای R در گوشه های مکعب و یون Mn در مرکز مکعب قرار دارد. یون های اکسیژن در وجوه مکعب انـد و بـا یـون منگنز هشت وجهی MnO_6 را می سازند(شکل۳–۱).



شکل ۳-۱: (الف) سلول واحد ساختار پروسکایتی مکعبی (ب) ساختار مکعبی (ج) ساختار راست گوشه و (د) ساختار لوزی وجه[۱۶].

اغلب ساختار واقعی منگنایت ها با ساختار ایده آل مکعبی متفاوت است. دلیل این مسئله وجود واپیچش های مختلف در شبکه ی بلوری است. در نتیجه ی این واپیچش ها تقارن شبکه ی بلوری کمتر می شود و ساختار بلوری پیچیده تری مانند لوزی وجه ^۱ و راست گوشه^۲ بوجود می آید. دو نوع واپیچش

[\] Rhombohedral

^v Orthorhombic

مهم در ساختار بلوری منگنایت ها اتفاق می افتد که در ادامه مورد بررسی قرار می گیرند. این واپیچش ها عبارتند از واپیچش یان- تلر و کج شدن هشت وجهی های MnO₆ نسبت به هم.

۳-۳ میدان بلوری

آرایش الکترونی اتم منگنز (Mn) و کاتیون های آن بصورت زیر می باشد :

$$Mn:[Ar] 4s^2 3d^5 \tag{1-7}$$

$$Mn^{3+}:[Ar] 4s^{0}3d^{4}$$
 (Y-Y)

$$Mn^{4+}:[Ar] 4s^{0}3d^{3}$$
 ($(-r)$)

باتوجه به آرایش الکترونی کاتیون های $Mn^{3+} e^{Mn}$ و Mn^{4+} ملاحظه می شودکه لایه ی 36 ایـن کاتیون ها غیر پر است. بنابراین طبق قوانین هوند و به منظور مینیمم شدن انرژی، تمام اسـپین هـای اوربیتـال 34 موازی هم اند. همانگونه که از آرایش الکترونی یون منگنز دیده می شود، این یون شامل یک تبهگنی پنج گانه در اوربیتال 34 خود می باشد. هنگامی که یون منگنز در داخل هشت وجهی MnO_6 قرار می گیـرد، تراز 34 آن تحت تاثیر میدان های بلوری ناشی از تشکیل این هشت وجهی بـه دو تـراز تـبهگن $g e_g e_g$ بـه شکافته می شود. گاف انرژی ترازهای $g e_g e_g t$ در حـدود Val = pDD است. در واقـع ترازهـای $g e_g$ بـه میزان dDq بالاتر از انرژی حالت پایه و انرژی ترازهای $g e_g t$ به میزان dDq t کمتر از انرژی حالت پایه است میزان dDq مالاتر از انرژی حالت پایه و انرژی ترازهای $g e_g t$ به میزان dDq t کمتر از انرژی حالت پایه است میزان dDq بالاتر از انرژی میان ترازهای $g e_g t$ در حـدود dDq t کمتر از انرژی حالت پایه است

2pبا توجه به شکل ۳–۲ می بینیم که همپوشانی اوربیتال های e_s یـون منگنـز بـا اربیتـال هـای 2p



۳-۴ واپیچش یان- تلر

هنگامی که یون Mn^{3+} در مرکز یک هشت وجهی اکسیژن قرار می گیرد، میدان بلوری باعث از بین رفتن تبهگنی پنج گانه تراز 3d می شود که در نتیجه ی آن تراز 3d به دو تراز e_s و $e_s t$ شکافته می شود. تراز g_s و تراز g_s و t_{2s} و t_{2s} و t_{2s} شکافته می شود. تراز f_{2s} و تراز g_s و تراز g_s

این شکافتگی اثر یان- تلر ' گفته می شود.



شکل ۳–۳: شکافتگی تراز e_g و اثر یان– تلر در دو مد Q_2 و Q_3 [۱۷].

اثر یان– تلر باعث تغییر شکل هشت وجهی MnO_6 می شود. در شکل ۳–۳ شکافتگی میدان بلوری و شکافتگی یان– تلر باعث تغییر شکل هشت وجهی MnO_6 نشان داده شده است. واپیچش یان– تلر می توانـد بـه دو مورت رخ دهد که به مدهای Q_2 و Q_2 معروف هستند. اثر یان تلر باعث می شود که طول پیوندهای Mn-O صورت رخ دهد که به مدهای Q_2 و Q_2 معروف هستند. اثر یان تلر باعث می شود که طول پیوندهای Mn-O مورت رخ دهد که به مدهای Q_2 و Q_2 معروف هستند. اثر یان تلر باعث می شود که طول پیوندهای Nn-O مورت رخ دهد که به مدهای Q_2 و Q_2 معروف هستند. اثر یان تلر باعث می شود که طول پیوندهای Nn-O مورت رخ دهد که به مدهای Q_2 و Q_2 معروف هستند. اثر یان تلر باعث می شود که طول پیوندهای Nn-O مورت رخ دهد که به مدهای Q_2 و MnO_6 به معرابر نباشند. این پدیده در یون Mn^{3+} که دارای یـک الکتـرون g_3 است در هشت وجهی ما O_6 باعث می افتد. اثر یان تلر باعث می شود که مول پیوندهای Nn-O رفت Q_2 است Q_2 می افتد. اثر یان Q_2 معروف Q_2 معروف هستند. اثر یان تلر باعث می شود که طول پیوندهای Nn-O رفت g_3 است وجهی ما O_6 باعک Q_2 و Q_2 معروف Q_2 است Q_2 مه برای خون Q_2 است Q_2 می افت. و الکتـرون g_3 است Q_2 می افتد. از از g_3 است Q_2 می افتد (Nn^{3+}) که الکترون g_3 ندارد و در یـون Mn^{2+} می افتد. (ممانند Q_3 الکترون Q_3 و الکترو و الکتترو و الکترو و الکتت و الکترو و الکترو و

[\] Jahn-Teller effect

MnO₀ کج شدگی هشت وجهی MnO₀

در یک ساختار پروسکایتی (ABO_3) چنانچه یون های A و B با هم متفاوت باشند، هشت وجهی Mn-O- های BO_6 (در منگنایت ها O_6) نسبت به هم کج می شوند. در واقع طول و زاویه ی پیوند-MnO Mn-O های BO_6 (در منگنایت ها r_A) نسبت به هم کج می شوند. (t) معیار مناسبی برای بررسی این موضوع Mn در منگنایت ها تحت تأثیر شعاع r_A است. عامل تلورانس (t) معیار مناسبی برای بررسی این موضوع است و برای منگنایت ها با فرمول کلی $AMnO_3$ به صورت زیر تعریف می شود آ

$$t = \frac{r_A + r_o}{\sqrt{2}(r_{Mn} + r_o)} \equiv \frac{d_{A-o}}{\sqrt{2}d_{Mn-o}}$$
(4-17)

که در آن $d_{_{Mn-o}}$ فاصله ی بین محل کاتیون A با نزدیک ترین اکسیژن همسایه و $d_{_{Mn-o}}$ کوتاهترین فاصله بین یون منگنز و اکسیژن است. در یک شبکه مکعبی ایده آل، t برابر ۱ است اما چنانچه شعاع یون جایگاه A کاهش یابد زاویه ی پیوند B-O-B (در منگنایت ها Mn-O-Mn) از ۱۸۰ درجـه کمتـر مـی شـود و تقارن مکعبی شبکه بلوری از بین می رود. در این صورت عامل تلورانس کمتر از ۱ می شود. در حالت کلی ساختارهای پروسکایتی پایدار زمانی شکل می گیرند که عامل تلورانس کمتر از ۱ می شود. در حالت کلی ساختارهای پروسکایتی پایدار زمانی شکل می گیرند که عامل تلورانس کمتر از ۱ می شود. در حالت کلی باشد. برای مقادیر پایین تر، ساختار محبی برای بهبود طول پیونـد O-A تغییـر مـی کنـد. بـرای مقـادیر باشد. برای مقادیر پایین تر، ساختار مکعبی برای بهبود طول پیونـد O-A تغییـر مـی کنـد. بـرای مقـادیر باشد. برای مقادیر پایین تر، ساختار مکعبی برای بهبود طول پیونـد O-A تغییـر مـی کنـد. بـرای مقـادیر باشد. بـرای مقادیر پایین تر، ساختار مکعبی برای بهبود طول پیونـد O-A تغییـر مـی کنـد. بـرای مقـادیر ای در ای می مود ای بایدار راست گوشه تشکیل می شود. ای می در حالت کلی مقـادیر باشد. برای مقادیر پایین تر، ساختار مکه می می در ای می می در مال تلورانس در محـدوده یـ O-A در ای مقـادیر باشد. برای مقادیر پایین تر، ساختار مکه می می در مال تاورانس در محـدوده یـ O-A در ای مقـادیر باشد. برای مقادیر پاین تر، ساختار مکه می برای بهبود طول پیونـد O-A تغییـر مـی کنـد. بـرای مقـادیر ای مال در مـرای مقادیر پایین تر، ساختار مکه می برای بهبود طول پیونـد O-A تغییـر می شود (۱۰۰۸ ای مال در -O-A در -O-

۳-۶ خواص الکتریکی و مغناطیسی منگنایت ها

یون Mn^{4+} در تراز 3d خود سه الکترون دارد که می توان آن ها را به صورت الکترون های جایگزیده در ترازهای t_{2g} در نظر گرفت. اسپین کل این الکترون ها برابر S=3/2 است. برای ایـن یـون دو t_{2g} خالی باقی می ماند. از سوی دیگر یون Mn^{3+} یک الکترون اضافی دارد که در تراز های e_g قراردارد. اسپین کل این یون دو در عمل رسانش شرکت می کننـد. در حقیقـت

این ترازها با ترازهای 2p اکسیژن تشکیل پیوند می دهند و نوار رسانش را ایجاد می کنند. پهنای نـوار بـه میزان همپوشانی ترازهای e_g یون منگنز و 2p اکسیژن بستگی دارد[۱۹].

شکل ۳-۴ که توسط ولگر^۱در سال ۱۹۵۴ ارائه شد رابطه ی میان مغناطش و مقاومت الکتریکی منگنایت Lao.8Sro.2MnO3 را بر حسب دما نشان می دهد[۱۵]. همانطور که ملاحظه می شود گذار مغناطیسی در ناحیه ای رخ می دهد که رفتار مقاومت با تغییر دما تغییر می کند. سیستم در بالای دمای کوری از نظر الکتریکی عایق گونه رفتار می کند. سیستم در این ناحیه از نظر مغناطیسی در فاز پارامغناطیس بوده و فاقد هر گونه نظم مغناطیسی است. در حالیکه در زیر دمای کوری رفتار فلز گونه از خود نشان می دهد. در این ناحیه سیستم نظم مغناطیسی دارد و مغناطش آن بسیار بزرگ است. با کاهش دما بر هم کنش های تبادلی مغناطیسی بر افت و خیزهای گرمایی غلبه کرده و باعث ایجاد فاز فرومغناطیسی در زیر دمای کوری می شوند. رابطه ی میان تغییر رفتار منحنی مقاومت الکتریکی در دو تاحیه ی بالا و پایین دمای کوری با گذار فاز مغناطیسی از حالت پارامغناطیسی به فرومغناطیس را، می

[\]Volger



شکل ۳-۴: نمودارهای مقاومت الکتریکی و مغناطش ویژه بر حسب دما برای ترکیب منگنایت [۱۵]La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃].

۲-۷ برهم کنش تبادلی دوگانه

تبادل الکترون بین دو یون یکسان با ظرفیت متفاوت از طریق یک واسطه همانند اکسیژن، تبادل دو گانه^۱ نامیده می شود و اولین بار توسط زنر برای ^۹⁴ Mn⁴ و Mn⁴ ارائه شده است[۲]. شکل ۳–۵ این بر هم کنش را نشان می دهد.

[\] Double – Exchang


شکل ۳–۵: (الف) مدل تبادل دو گانه زنر (ب) دامنه جهش الکترون e_g بین دو یون منگنز همسایه[۱۷].

در این نوع بر هم کنش یک الکترون e_g از ⁴ *Mn*³⁺ به تراز 2p اکسیژن جهش می کند و هم زمان یک الکترون از ² O به ⁴ *Mn*⁴⁺ جهش می کند. به خاطر جفت شدگی قانون هوند، اسپین الکترون e_g با اسپین های ₂ t₂ موازی است و جهت اسپین الکترون e_g در حین پرش تغییر نمی کند. تحت این شرایط بر هم کنش تبادل دو گانه منجر به حالت فرومغناطیس خواهد شد.

اندرسون و هاسگاوا^۱ کار زنر را تعمیم دادند[۳]. مدلی که توسط آنها ارائه شد به این صورت بود که در زنجیره ی Mn^{4+} می کند و پیوند Mn^{4+} ابتدا یک الکترون از یون O^{2-} به یون Mn^{4+} جهش می کند و پیوند به صورت Mn^{4+} می Mn^{4+} ابتدا یک الکترون از یون O^{2-} به یون Mn^{4+} جهش می کند و پیوند به صورت Mn^{4+} ابتدا یک الکترون از یون Mn^{4+} به یون اکسیژن مجاور به صورت Mn^{3+} المال المالمال المال الما

¹ Anderson and Hasegawa

کلاسیکی نشان دادند که دامنه ی جهش موثر الکترون های e_g بین دو یون منگنز همسایه از رابطه ی زیر بدست می آید:

$$t_{ij} = t_o \cos(\frac{\theta_{ij}}{2}) \tag{(\Delta-T)}$$

که در آن θ_{ij} زاویه ی بین اسپین های t_{2g} دو یون همسایه است. بنابراین جهش موثر الکترون به زاویه ی θ_{ij} بستگی دارد. جهش موثر الکترون برای جهت گیری فرومغناطیس ($\theta = 0$) بیشینه خواهد بود و بـرای جهت گیری پادفرومغناطیس ($\theta = \pi$) صفر می شود.

۲−۸ نمودار فازی ترکیب La1-xSrxMnO3

شکل ۳–۶ نمودار فازی ترکیب $Sr_xMnO_{3-x-1}Sr_xNnO$

آلایش دمای گذار ساختاری کاهش می یابد. تنها محدوده ای که در آن سیستم در فاز فرومغناطیسی است ولی عایق گونه رفتار می کند، بازه ی آلایش ۱۷/ ۷۰ × ۱۷ است. در این محدوده مقادیر حامل های بار به حدی نرسیده اند که رسانندگی الکتریکی ایجاد کنند و در جایگاه خود جایگزیده اند. اما بر هم کنش فرومغناطیسی میان اسپین یون های همسایه برقرار است.



شكل٣-۶: نمودار فازى كامل تركيب La_{1-X}Sr_XMnO₃].

در محدوده ی ۲/۰> x ×۰/۲ و در دماهای پایین نظم فرومغناطیسی ظاهر می شود. برای این ترکیبات دمای کوری که با مربعات توپر نشان داده شده، با افزایش میزان آلایش افزایش می یابد. برای ترکیبات ۵/۰> x ×۰/۲ مقدار یون های ⁴⁺ Mn به حدی است که سیستم رسانندگی الکتریکی دارد و فلز گونه رفتار می کند. در این محدوده ساختار ترکیبات در کل بازه ی دمایی لوزی وجه است و با تغییر دما و میزان آلایش تغییر نمی کند. فاز مغناطیسی این ترکیبات در زیر دمای کوری همچنان فرومغناطیس است. در $^{(4)}$ x عداد یون های $^{3+}$ Mn^{3+} و $^{4+}$ Mn با هم برابر است و با افزایش آلایش مقدار یون های $^{4+}$ Mn بیشتر می شود. با توجه به نمودار فازی از چپ به راست می بینیم با افزایش مقدار Sr در Mn^{4+} های $^{4+}$ Mn بیشتر می شود. با توجه به نمودار فازی از چپ به راست می بینیم با افزایش مقدار Sr در ترکیب، ساختار بلوری از حالت راست گوشه به لوزی وجه تبدیل می شود که دلیل آن تغییر عامل تلورانس در اثر جانشینی عناصر بزرگتر Sr در جایگاه عناصر کوچک تر La است. تغییر فاز ساختاری از حالت راست گوشه به حالی نشان داده شده است. تغییر فاز ساختاری از حالت راست گوشه به حالت لوزی وجه تبدیل می شود که دلیل آن تغییر عامل محالت راست گوشه به حالت لوزی وجه تبدیل می شود که دلیل آن تغییر عامل در اثر جانشینی عناصر بزرگتر Sr در جایگاه عناصر کوچک تر La است. تغییر فاز ساختاری از حالت راست گوشه به حالت لوزی وجه با مربعات تو خالی نشان داده شده است. برای محدوده ی حالت راست گوشه به حالت لوزی وجه با مربعات تو خالی نشان داده شده است. برای محدوده ی اند. با کاهش دما طی یک گذار فاز مغناطیسی سیستم فرومغناطیسی می شود و در دماهای پاین تر (کمتر از Sr که در از فاز مغناطیسی سیستم فرومغناطیسی می شود و در دماهای پایین تر (کمتر از Sr کلوین) سیستم فاز پاد فرومغناطیسی واپیچیده دارد. این ترکیبات در کل محدوده ی در محدوده ی اند. با کاهش دما طی یک گذار فاز مغناطیسی سیستم واپیچیده دارد. این ترکیبات در کل محدوده ی در مای فلز گونه رفتار می کنند.

برای حالات ۲۵/۶۵ x با افزایش آلایش، مقادیر ⁴ *Mn* آنقدر افزایش می یابند که فاز فرومغناطیس تضعیف می شود بطوریکه برای ۲۵/۷۵ در هیچ محدوده ی دمایی فاز فرومغناطیسی وجود ندارد و ترکیبات در زیر دمای گذار پاد فرومغناطیس اند و سیستم از نظر رسانندگی الکتریکی عایق گونه رفتار می کند[۲۱].

نانو ذرات منگنایت Lao.8Sro.2MnO3 به دلیل داشتن دمای گذار مغناطیسی نزدیک دمای اتاق، از اهمیت ویژه ای در کاربردهای پزشکی برخوردار هستند و از خاصیت ابرپارامغناطیسی این ترکیبات در درمان سلول های سرطانی استفاده می شود. همچنین ترکیب Lao.8Sro.2MnO3 دارای کاربردهای صنعتی زیادی از جمله در حافظه های مغناطیسی، کاربرد به عنوان کاتد در پیل های سوختی اکسید جامدی و غیره است. ویژگی های کاربردی این ترکیب انگیزه اصلی انتخاب آن برای مطالعه در این پایان نامه می باشد.

۹-۳ نانوساختارهای مغناطیسی

۳-۹-۱ مقدمه

نانومغناطیس به شاخه ای از علم فیزیک گفته می شود که در آن خواص مغناطیسی سیستم هایی بررسی می شود که حداقل یکی از ابعاد آنها در محدوده ی نانومتر، یعنی بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر قرار بگیرد [۲۲،۲۳]. نانومغناطیس شامل مطالعه ی پایه ای و کاربردی نانو ذرات، نانو سیم ها، لایه های نازک، نانو لوله ها، چند لایه ای ها، نقاط کوانتومی و همچنین نمونه های ماکروسکوپی است که در آنها نواحی به اندازه ی نانومتر وجود دارد. موادی که در آنها از نانو ذرات، لایه های نازک و یا دیگر ساختارهای مغناطیسی استفاده می شود، به نانوساختارهای مغناطیسی مشهور هستند[۹،۲۲].

بروز پدیده های جدید در نانوساختارهای مغناطیسی از اینجا ناشی می شود که خواص مغناطیسی نانوساختارها اغلب متفاوت از خواص نمونه های ماکروسکوپی است. در واقع با کاهش ابعاد تا مقیاس نانومتر، نسبت سطح به حجم افزایش یافته و آثار سطحی بسیار مهم می شوند. در اینصورت ناکاملی ها، نقص های بلوری و ناهمگنی هایی شیمیایی افزایش می یابند و خواص نانو ساختارها با نمونه های کپه ای متفاوت می شوند.

۳-۹-۳ ناهمسانگردی مغناطیسی

در توصیف خواص نانوساختارهای مغناطیسی از مفهوم انرژی ناهمسانگردی استفاده می شود ناهمسانگردی به مفهوم وابسته بودن خواص فیزیکی به راستای اندازه گیری است. در مواد ناهمسانگرد مغناطیسی، بدون صرف انرژی نمی توان مغناطش را در هر راستایی قرار داد. راستای آسان (سخت) راستایی است که هنگامی که مغناطش سیستم در آن راستا قرار می گیرد، سیستم دارای کمترین (بیشترین) انرژی ناهمسانگردی است.

۳-۹-۳ نانو ذرات مغناطیسی

نانوذرات مغناطیسی دارای سه بعد محدود در ابعاد نانومتر هستند. خواص مغناطیسی نانوذرات به طور قابل ملاحظه ای به روش ساخت آنها بستگی دارد و ممکن است برخی اختلاف ها در نتایج منتشر شده برای یک نانوساختار خاص ناشی از تفاوت در روش ساخت باشد. نکات کلیدی در ساخت نانو ذرات عبار تند از [۲۴]:

الف) توزيع اندازه ذرات؛ ذرات مي بايست تا آنجا كه ممكن است يك اندازه باشند.

ب) کنترل اندازه ذرات؛ باید بتوان با تغییر پارامترهای روش مورد استفاده اندازه ذرات را تغییر داد.

پ) ساختار بلوری نانوذرات باید دارای کیفیت بالا باشد.

ت) کنترل شکل؛ گاهی نیاز است ذراتی با شکل غیر کروی ساخته شوند که دارای ناهمسانگردی شکل باشند.

ث) کنترل فاصله ی بین ذرات؛ مجزا بودن یا نبودن ذرات در خواص مغناطیسی تاثیر گذار است. خواص فیزیکی نانوذرات مغناطیسی را می توان به دلخواه برحسب مورد علمی و یا کاربردی مورد نظر تغییر داد. نانوذرات مغناطیسی دارای کاربردهای مختلفی هستند که از جمله ی آنها می توان به موارد زیر اشاره کرد[۲۵]:

الف) کاربرد در پزشکی در دارورسانی به بافت ها، افزایش کنتراست تصویر در MRI و گرمادرمانی تومورهای سرطانی

ب) کاربرد در محیط های ضبط مغناطیسی با چگالی بالا و هدهای مغناطیسی

ت) کاربرد در صنایع رنگ به عنوان رنگ دانه

نانوذرات مغناطیسی به صورت طبیعی در برخی باکتری ها، منقار پرندگان، سـنگ هـای معـدنی و مغز انسان وجود دارند. نانوذرات مغناطیسی را می توان به طرق مختلف شیمیایی و فیزیکی مانند سل-ژل، آلیاژ سازی مکانیکی، تبخیر حرارتی، هیدروترمال، همرسوبی، تابش میکروموج و غیـره تهیـه کـرد. رفتـار فیزیکی نانوذرات مغناطیسی به شدت به اندازه ی آنها بستگی دارد. به عنوان مثال ذرات با ابعـاد کـوچکتر تمایل دارند که به صورت تک حوزه ی مغناطیسی باشند در حالی که نانوذرات با اندازه ی بزرگتر (بالاتر از یک اندازه بحرانی)می توانند چند حوزه ای باشند. در واقع نانوذرات مغناطیسی در شعاع هایی پایین تر از یک شعاع بحرانی به خاطر کمینه شدن انرژی کل به صورت تک حوزه ی مغناطیسی می باشـند. شـعاع بحرانی برای یک ذره ی کروی فرومغناطیس می تواند از ۱۰ نانومتر تا ۱۰۰۰ نانومتر متغیر باشد[۱۱].

شعاع بحرانی r_c که ذره در کمتر از آن تک حوزه ی مغناطیسی می شود توسط رابطه ی زیر تخمین زده می شود[۱۱،۲۶]:

$$r_c \approx 9 \frac{\sqrt{AK_u}}{\mu_0 M_s^2} \tag{8-7}$$

 r_c که در آن A ثابت تبادلی، k_u ثابت ناهمسانگردی تک محوری و M_s مغناطش اشباع می باشد. مقدار r_c تخمین زده شده برای آهن(Fe) ۱۵ نانومتر است در می باشد[۱۱]. حالی که برای $r_c \cdot SmCo_5$ بزرگتر از ۷۵۰ نانومتر می باشد[۱۱].

به منظور نشان دادن اثر اندازه ذرات بر خواص مغناطیسی، در شکل ۳-۷ میدان وادارندگی بر

حسب اندازه ذرات نشان داده شده است. با توجه به شکل دیده می شود که سه ناحیه مجزا وجود دارد[۱۳،۲۲،۲۳]:

۱- در اندازه های خیلی کوچک، نوعاً چند نانومتر، ممان های مغناطیسی پایدار نیستند و در اندازه های کوچکتر از حد ابرپارامغناطیسی میدان وادارندگی صفر است.

۲- در اندازه های میانی، در مواد مغناطیسی نرم D<100 کانومتر، ممان مغناطیسی ذره تک حوزه پایدار است و میدان وادارندگی با افزایش اندازه ذره افزایش می یابد.

۳- در ناحیه ی سوم و اندازه ذرات بزرگتر، نوعاً چند میکرومتر، حالت چند حوزه ای وجود دارد و میدان وادارندگی با افزایش اندازه ذره کاهش می یابد.



شکل۳-۷: میدان وادارندگی برحسب اندازه ذرات: (الف) حالت ابر پارامغناطیس برای $D < D < D_p$ (ب) فرومغناطیس تک حوزه ای برای $D > D_s < D$ (ج) حالت چند حوزه ای برای $D > D_s$ [۱۳].

۳-۹-۴ ابر پارامغناطیس

هنگامی که اندازه یک ذره متشکل از اتم های مغناطیسی به اندازه کافی کوچک شود، به علت ملاحظات انرژی، ذره از حالت چند حوزه ای مغناطیسی به تک حوزه مغناطیسی تبدیل می شود. نانوذرات تک حوزه مغناطیسی می توانند در حالت ابرپارامغناطیس قرار گیرند که خواص مغناطیسی آنها توسط نظریه ابرپارامغناطیس مورد بررسی قرار می گیرد[۲۷]. اولین پیش فرض در نظریه ی ابرپارامغناطیس چرخش همدوس^۲ ممان های مغناطیسی اتم های ذره مغناطیسی است. در این حالت اسپین هر ذره را مانند یک بردار کلاسیکی در نظر می گیرند که به آن ابراسپین^۳ گفته می شود[۱۱]. ممان مغناطیسی کل ذره از مجموع ممان های اتمی تشکیل دهنده ی آن حاصل می شود. اگر سلا مان دره از مجموع ممان های اتمی تشکیل دهنده ی آن حاصل می شود. اگر سلا مان مغناطیسی هر زمه باشد، ممان مغناطیسی کل ذره توسط رابطه ی زیر نمایش داده می شود[۲۷]:

$$\mu = N \ \mu_{at} \tag{Y-T}$$

در ساده ترین حالت فرض می شود که ناهمسانگردی تک محوری موثری وجود دارد که مانند یک سد پتانسیل در مقابل چرخش مغناطش ذره عمل می کند. در یک ذره تک حوزه با ثابت ناهمسانگردی K و حجم V در حضور میدان مغناطیسی خارجی H، انرژی سد پتانسیل با رابطه ی زیر داده می شود [۱۱،۲۷]:

^{&#}x27; Superparamagnetism

 $^{{}^{\}boldsymbol{\tau}}$ Coherent rotation

[&]quot; Super spin

$$E_{B} = KV \, Sin^{2}(\theta) - \mu B \cos(\alpha - \theta) \tag{A-W}$$

که $B = \mu_0 H$ و همانگونه که از شکل ۳–۸ هم دیده می شود، در رابطه فوق θ و α به ترتیب زاویه ی بین بردار مغناطش و میدان اعمالی با محور آسان ذره است و KV انرژی سد پتانسیلی است که در غیاب میدان مغناطیسی اعمالی دو حالت تعادل $\theta = 0$ ، $\theta = \pi$ را از هم جدا می کند[۱۱،۲۷].



شکل ۳-۸: (الف) جهت گیری نسبی بردار مغناطش و میدان اعمالی با محور آسان(ب) انرژی سد پتانسیل ناشی از ناهمسانگردی موثر بر حسب زاویه در میدان های اعمالی صفر و کوچکتر از میدان وادارندگی[۲۷].

در غیاب هر اختلال خارجی ممان مغناطیسی ذره در یکی از این دو حالت می تواند قرار گیرد. واهلش مغناطش چنین ذراتی با قانون آرنیوس داده می شود:

$$M(t) = M_0 \exp(\frac{-t}{\tau}) \tag{9-7}$$

که در آن M_0 مغناطش اولیه و au زمان مشخصه واهلش مغناطش است. این زمان مشخصه واهلش به سد پتانسیل و انرژی گرمایی وابسته است:

$$\tau = \tau_0 \exp(\frac{E_B}{k_B T}) = \tau_0 \exp(\frac{KV}{k_B T})$$
(1.-٣)

در این رابطه، E_B انرژی ناهمسانگردی(سد پتانسیل)، k_B ثابت بولتزمن و au_0 زمان آستانه واهلش مغناطش در بین دو جهت آسان است که بصورت نظری و تجربی قابل ارزیابی است ومقدار آن در بازه ی $au_0^{-9} < 10^{-9}$ ثانیه قرار دارد[۱۱،۲۷]. از شکل ۳–۸ دیده می شود که با اعمال میدان مغناطیسی انرژی سد پتانسیل در یک راستا کاهش و در راستای دیگر افزایش می یابد که این موضوع منجر به کاهش زمان واهلش مغناطش میناطیس در این واهلش مغناطش در زمان واهل را می م

خواص مغناطیسی نانوذرات شدیداً به بازه ی زمانی مورد استفاده در روش تجربی، π ، و همچنین زمان واهلش ذاتی مغناطش بستگی دارد. زمان اندازه گیری بسته به نوع روش مورد استفاده می تواند از (۱۱،۲۰ ثانیه در اندازه گیری مغناطش تا ۲۰۰ ثانیه در طیف سنجی موسبائر تغییر کند [۱۱،۲۷]. اگر $\tau < \pi_m$ ، واهلش ذاتی مغناطش تا ۲۰۰ ثانیه در طیف سنجی موسبائر تغییر کند [۱۱،۲۷]. اگر $\tau < \pi_m$ ، واهلش ذاتی مغناطش خیلی سریعتر ازچرخش آن توسط روش تجربی مورد استفاده می باشد که اجازه می دهد سیستم به حالت تعادل برسد. در این شرایط سیستم در حالت ابرپارامغناطیسی قرار که اجازه می دهد سیستم به حالت تعادل برسد. در این شرایط سیستم در حالت ابرپارامغناطیسی قرار دارد. از طرف دیگر اگر $\tau > \pi$ ، واهلش مغناطش خیلی کندتر از تغییر جهت مغناطش توسط روش تجربی است که خواص شبه ایستا در سیستم مغناطیسی مشاهده می شود. در این حالت سیستم در حالت ابرپارامغناطیسی قرار مان دیگر اگر $\tau > \pi$ ، واهلش مغناطش خیلی کندتر از تغییر جهت مغناطش توسط روش تجربی است که خواص شبه ایستا در سیستم مغناطیسی مشاهده می شود. در این حالت سیستم در حالت ابرپارامغناطیسی توسل روش المی مناطی می در این شرایط سیستم در حالت ابرپارامغناطیسی قرار تجربی است که خواص شبه ایستا در سیستم مغناطیسی مشاهده می شود. در این حالت سیستم در حالت اینون حالت سیستم در حالت بلوکه شده انرژی گرمایی کوچکتر از انرژی سد پتانسیل مانه موسبا در تی ناهمسانگردی است. دمایی که در بالاتر از آن انرژی گرمایی بر سد پتانسیل غلبه می کند و سیستم در الت بازوذرات ماند حجم و انرژی ناهمسانگردی آنها و همچنین به عوامل خارجی مانند فرکانس و میدان اندازه کیری بستگی دارد. بر هم کنش بین ذرات نیز تأثیر زیادی بر خواص مغناطیسی آنها دارد. اگر از بر هم

[\]Blocking temperature

کنش بین ذرات صرفنظر شود، دمای بلوکه شدن در یک روش مشخص تجربی را می توان از رابطـه ی ۳-۱۰ بدست آورد:

$$Ln(\tau) = Ln(\tau_0) + \frac{E_B}{k_B T} = Ln(\tau_0) + \frac{KV}{k_B T}$$
(1)-\mathcal{T})

در یک اندازه گیری معمولی مغناطش توسط اسکوئید، زمان اندازه گیری از مرتبه ی $\tau_m \approx 100s$ است. در دمای بلوکه شدن، $\tau_m = \tau_m$ است و داریم[۲۷]:

$$T_B \approx \frac{KV}{25k_B} \tag{17-7}$$

بنابراین حجم بحرانی نانو ذرات برای ابرپارامغناطیس شدن مستقیماً به دما بستگی دارد. به عبارت دیگر ذرات با حجم بزرگتر در دماهای بالاتری در حالت ابرپارامغناطیس قرار می گیرند و تمام ذراتی که حجمشان کمتر از آن حجم بحرانی باشد، در حالت ابر پارامغناطیس قرار می گیرند.

لازم به ذکر است که دمای قفل شدگی برای یک نمونه ی خاص، در تمام روش های اندازه گیری یک مقدار متفاوت یکسان نیست و در واقع به روش اندازه گیری بستگی دارد و در هر تکنیک اندازه گیری یک مقدار متفاوت بدست می آید[۱۱]. برای مثال، در اندازه گیری تشدید فرومغناطیسی که زمان اندازه گیری آن کوتاه و در حدود ^۹-۱۰ ثانیه است، دمای بلوکه شدن T_B بزرگتری نسبت به اندازه گیری توسط اسکوئید بدست می آید. در واقع T_B ، دمایی است که در آن، زمان واهلش مغناطش با زمان اندازه گیری روش مورد استفاده برابر شود($\tau_m = \tau$).

۳-۹-۹ نانو ذرات برهم کنشی

هنگامی که چگالی نانو ذرات مغناطیسی در یک محیط زیاد شود و یا فاصله بین آنها کاهش یابد،

بر هم کنش دو قطبی– دو قطبی قوی بوده و قابل صرفنظر کردن نیست. دو دو قطبی مغناطیسی با ممان های مغناطیسی \overline{m} و $2\overline{m}$ که با بردار \overline{n} از هم جدا شده باشند، دارای انرژی پتانسیل بر هم کنشی هستند که با رابطه ۲–۱۳ داده می شود. این بر هم کنش بلند برد و ناهمسانگرد است. اندازه این بر هم کنش به مقدار و فاصله ی ممان ها از هم و جهت گیری نسبی آنها بستگی دارد. از این رابطه می توان مرتبه بزرگی انرژی پتانسیل بر هم کنشی را تخمین زد. انرژی بر هم کنشی دو قطبی– دو قطبی برای دو ذره کروی شکل که فاصله ی مرکز تا مرکز آنها D = 6nm و دارای ممان مغناطیسی $\mu = 3000\mu_B$ باشند، با استفاده از رابطه ی (۲–۱۳) در حالت ساده شده، معادل ۲۶K است. اگر اثر همه همسایه ها را در نظر بگیریم، این انرژی از مرتبه ۲۰۰K خواهد شد. در حالتی که ذرات کروی شکل نباشند، آثار مراتب بالاتر(به یخ زدگی جمعی^۱ در ذرات اتفاق می افتد. در بر هم کنش های با قدرت میانی، حالت بلوکه شدن تکی به یخ زدگی جمعی^۱ در ذرات اتفاق می افتد. در بر هم کنش های با قدرت میانی، حالت بار شیشه ی اسپینی^۲ رخ می دهد و در شدت های قویتر حالت ابرفرومغناطیس^۳ رخ می دهد که به این مبحث بطور

۳-۹-۹ شیشه اسپینی

شیشه ی اسپینی، مجموعه ای از اسپین ها (ممان های مغناطیسی) است که حالت دما پائین آن یک حالت یخ زده ی بی نظم است. به عبارت دیگر شیشه ی اسپینی به حالتی از یک سیستم اطلاق می شود که در آن بر هم کنش میان ممان های مغناطیسی طوری است که منجر به این می شود که اسپین

- ^r Super ferromagnetic
- * Supermagnetism

[\]Collective freezing

^r Super spin glass

ها در یک شکل غیر تناوبی در راستاهای کاتوره ای یخ بزنند.

دو شرط اصلی برای تشکیل فاز شیشه ی اسپینی وجود دارد. اول اینکه ممان های مغناطیسی هیچ گونه نظم خاصی نداشته باشند. به عبارت دیگر ممان های مغناطیسی در سیستم باید به صورت کاتوره ای جهت گیری کنند. در این حالت بر هم کنش میان ممان های مجاور به طور تصادفی فرومغناطیسی یا پاد فرومغناطیسی است. دومین شرط تشکیل فاز شیشه ی اسپینی این است که سیستم قادر به تعیین حالت پایه ی خود نباشد. به عبارت دیگر بر هم کنش های فرومغناطیسی و پاد فرومغناطیسی ممان های مجاور پایه ی خود نباشد. به عبارت دیگر بر هم کنش های فرومغناطیسی و پاد فرومغناطیسی ممان های مجاور ناکامی برای یک شبکه ی مثلثی نشان داده شده است. در این شکل علامت منفی نشان دهنده ی بر هم کنش پاد فرومغناطیسی میان ممان های مغناطیسی مجاور هم است. در شبکه ی مربعی تمام اسپین های مجاور پاد موازی هستند و بنابراین بر هم کنش پاد فرومغناطیسی بین آنها وجود دارد و سیستم می تواند درحالت تعادل قرار گیرد. اما در شبکه ی مثلثی، اسپین سوم در تعیین جهت خود برای تأمین بر هم کنش پاد فرومغناطیسی با دو اسپین مجاور خود، دچار ناکامی شده است.



شکل ۳–۹: (الف) پیکربندی بدون ناکامی پادفرومغناطیسی نزدیکترین همسایگان در شبکه مربعی (ب) پیکربندی ناکامی پادفرومغناطیسی نزدیکترین همسایگان در شبکه مثلثی[۱۱].

[\] Frustration

مانسته ی رفتار شیشه ی اسپینی در مواد مغناطیسی کپه ای، یک رفتار ابر شیشه اسپینی در نانو ذرات مغناطیسی برهم کنشی مشاهده می شود. جهت گیری کاتوره ای در مکان نانو ذرات و جهت ناهمسانگردی آنها و وجود بر هم کنش دو قطبی- دو قطبی قوی می تواند حالت ابر شیشه ی اسپینی را در نانو ذرات مغناطیسی با چگالی بالا مشاهده شده است [۶،۲۸،۲۹،۳۰].

۳-۹-۳ روش های تجربی برای بررسی خواص مغناطیسی نانو ذرات مغناطیسی

روش های تجربی مختلفی برای بررسی خواص مغناطیسی نانو ذرات مغناطیسی(سیستم های ابر پارامغناطیس و ابر شیشه ی اسپینی)وجود دارد که در ادامه به بررسی برخی از آنها می پردازیم. در یک دسته بندی کلی می توان آنها را به دو دسته استاتیکی و دینامیکی تقسیم بندی کرد. در روش های استاتیک از اندازه گیری مغناطش بر حسب دما و میدان مغناطیسی به طرق مختلف استفاده می شود. در روش های دینامیکی از اندازه گیری مغناطش متغیر با زمان، پذیرفتاری مغناطیسی متناوب در میدان مغناطیسی و فرکانس های مختلف، اسپکتروسکوپی موسبائر و تشدید مغناطیسی استفاده می شود.

ZFC و FC د مغناطش بر حسب دما در مدهای FC و FC

اندازه گیری مغناطش در دو مد FC و ZFC^۲ و ZFC^۲ در حضور میدان مغناطیسی کوچک روش بسیار مناسبی برای بررسی خواص مغناطیسی سیستم های نانو ذرات مغناطیسی است. در مد ZFC نمونه را از دماهای بالا در غیاب میدان مغناطیسی تا دمای دلخواه سرد می کنند. سپس با اعمال میدان مغناطیسی dc کوچک و در حین گرم شدن، مغناطش بر حسب دما اندازه گیری می شود. در مد FC نیز فرآیند اندازه

[\] Field cold

^r Zero field cold

گیری مشابه مد ZFC است، با این تفاوت که در حین سرد سازی میدان مغناطیسی نیز اعمال می شود و مغناطش بر حسب دما اندازه گیری می شود. همچنین در مد FC می توان نمونه را در حضور میدان سرد کرد و سپس مغناطش را در همان میدان و در حین گرم شدن اندازه گیری کرد[۳۰]. در فرآیند ZFC با سرد شدن نمونه انرژی گرمایی نیز کاهش می یابد. هنگامی که انرژی ناهمسانگردی بزرگتر از انرژی گرمایی باشد، مغناطش ذرات در راستاهای آسان و یا نزدیک به آن یخ می زنند. در حین گرم شدن و میدان سرد و میدان سرد شدن نمونه انرژی گرمایی نیز کاهش می یابد. هنگامی که انرژی ناهمسانگردی بزرگتر از انرژی اندازه گیری معناطش در حین گرم شدن و یا نزدیک به آن یخ می زنند. در حین گرم شدن و اندژی باشد، مغناطش در حین گرم شدن و معناطش در استاهای آسان و یا نزدیک به آن یخ می زنند. در حین گرم شدن و اندازه گیری مغناطش می میدان کوچک اعمالی نمی تواند برسد پتانسیل غلبه کند و مغناطش را در راستای خود قرار دهد. در نتیجه مغناطش نمونه ضعیف است. با افزایش دما انرژی گرمایی که باعث تحریک مغناطش می شود با سد پتانسیل رقابت می کند تا اینکه در یک دما (دمای بلوکه شدن T_B معناطش ذرات بر تاین میدان توی که با ان در استای مغناطش می شود با سد پتانسیل می نود می در ان بایم در ان غلبه کند و مغناطش می در ان باین می تواند برسد پتانسیل غلبه کند و مغناطش را در راستای مغناطش می شود با سد پتانسیل رقابت می کند تا اینکه در یک دما (دمای بلوکه شدن T_B میدان می تواند هم راستا شوند و مغناطش نیز به بیشینه مقدار خود می رسد.

در فرآیند FC میدان اعمالی در حین سرد کردن ممان مغناطیسی ذرات را با خود هـم جهـت مـی کند. در نتیجه هنگام گرم شدن نمونه و در دماهای پایین تر از دمای بلوکه شدن، مغناطش مقـدار نسـبتأ بزرگتری نسبت به حالت ZFC دارد. با افزایش دما تا T_B مغناطش به مقدار متناظر در مـد ZFC نزدیـک می شود. در دمای T_B و یا بالاتر از آن، منحنی های مغناطش در دو مد FC و ZFC بـه هـم مـی رسـند. می شود. در دمای T_B و یا بالاتر از آن، منحنی های مغناطش در دو مد FC و TFc بـه هـم مـی رسـند. می شود. در دمای T_B و یا بالاتر از آن، منحنی های مغناطش در دو مد TC و TFc بـه هـم می رسـند. می شود. در دمای T_B و یا بالاتر از آن، منحنی های مغناطش در دو مد TC و TFc بـه هـم مـی رسـند. می شود. در دمای T_B و یا بالاتر از آن، منحنی های مغناطش در دو مد TC و TFc و TFc بـه هـم مـی رسـند. دمای که در پایین تر از آن این دو منحنی از هم جدا می شوند به دمای برگشت ناپذیری^۱، T_{irr} ، موسـوم است. دمای T_{irr} نقطه شروع در فرآیند بلوکه شدن ذرات مغناطیسی است. اگر توزیع ذرات یکنواخت باشد و بین آنها بر هم کنش نباشد، این دما به T_B نزدیک است اما در عمل بیشتر از آن است.

¹ Irreversibility temperature

۳-۹-۷-۲ پذیرفتاری مغناطیسی متناوب

پذیرفتاری مغناطیسی ac یکی از روش های استانداردی است که برای بررسی خواص دینامیکی نانوساختارهای مغناطیسی از آن استفاده می شود. با استفاده از این روش می توان اثر میدان های مغناطیسی متناوب در فرکانس های مختلف بر حسب دما را بر روی خواص مغناطیسی مشاهده کرد. دمای بلوکه شدن در نانو ذرات ابر پارامغناطیس و یا دمای یخ زدگی در سیستم های شیشه ی اسپینی بصورت قله ای در منحنی های پذیرفتاری مغناطیسی مشاهده می شود. با تغییر فرکانس اعمالی، محل قله و مقدار پذیرفتاری مغناطیسی تغییر می کند. در این سیستم ها با افزایش فرکانس اقله به سمت دماهای بالاتر جا بجا می شود که نشانه ای از وجود رفتار ابر پارامغناطیسی و یا ابر شیشه ی اسپینی در نانو ذرات مغناطیسی است. همچنین با اندازه گیری پذیرفتاری مغناطیسی و یا ابر شیشه ی اسپینی در مانند فرومغناطیس، پارامغناطیس و دمای کوری Tc را نیز بدست آورد.

در شکل ۳-۱۰ نحوه ی تغییرات قسمت های حقیقی و موهومی پذیرفتاری مغناطیسی ac در نانو ذرات بر هم کنشی MnFe₂O₄ نشان داده شده است[۲۹].



شکل۳–۱۰: تغییرات دمایی پذیرفتاری مغناطیسی ac در نانو ذرات بر هم کنشی MnFe₂O4 در فرکانس های اعمالی مختلف : (الف) قسمت حقیقی و (ب) قسمت موهومی[۲۹].

برای تفکیک سیستم های نانو ذرات مغناطیسی بر هم کنشی و غیر بر هم کنش از هم، از مدل های فیزیکی ساده ای استفاده می شود. برای نانو ذرات مغناطیسی غیر بر هم کنشی، وابستگی فرکانسی دمای بلوکه شدن با مدل نیل- برون ⁽ داده می شود[۲۵،۳۱]:

$$\tau = \tau_0 \exp(\frac{E_a}{k_B T}) \tag{17-7}$$

در این رابطه $_{0}\tau$ (زمان واهلش) به فرکانس پرش مغناطش در بین دو جهت در راستای محور آسان مربوط می شود. τ به فرکانس اندازه گیری از طریق رابطه ی $\frac{1}{f} = \tau$ مربوط می شود و E_{a} انرژی ناهمسانگردی می باشد. اگر تغییرات فرکانسی دمای بلوکه شدن با مدل نیل - برون برازش داده شود و مقادیر قابل قبول فیزیکی برای E_{a} و $_{0}\tau$ بدست آید، نشان دهنده ی رفتار ابر پارامغناطیسی غیر برهم کنشی است.(برای سیستم های ابر پارامغناطیس 9 - 10 می باشد[۲۵،۲۷].)معمولاً وجود بر هم کنش دو قطبی - دو قطبی در نانوذرات باعث انحراف از این قانون و به دست آمدن مقادیر غیرفیزیکی برای پارامترهای ذکر شده می شود. در حالتی که بر هم کنش دو قطبی - دو قطبی خیلی قوی نباشد، از مدل دیگری به نام قانون وگل – فولچر^۲ استفاده می شود. در این مدل، شدت واکنش به صورت در مای مشخصه ای در مدل نیل – برون وارد می شود، این مدل با رابطه ی زیر بیان می شود.[۲۵،۳۳]:

$$\tau = \tau_0 \exp(\frac{E_a}{k_B (T - T_0)}) = \tau_0 \exp(\frac{KV}{k_B (T - T_0)})$$
(14-7)

که
$$au = au + au$$
 فرکانس اعمالی و T_0 دمای مشخصه ای است که قدرت بر هم کنش را نشان می دهد. در f

[\] Neel – Brown model

^r Vogel-Fulcher law

استفاده از این دو مدل، ابتدا پذیرفتاری مغناطیسی متناوب در فرکانس های اعمالی مختلف 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.

از دو پارامتر دیگر با توجه به جابجایی فرکانسی دماهای بلوکه شدن و یخ زدن برای دسته بندی سیستم های ابر پارامغناطیس و ابر شیشه اسپینی استفاده می شود. این پارامترها به صورت زیر تعریف می شوند[۲۵،۲۹،۳۲]:

$$C_1 = \frac{\Delta T_f}{T_f \Delta(\log_{10} f)} \tag{10-7}$$

$$C_2 = \frac{T_f - T_0}{T_f} \tag{19-7}$$

رابطه ی اول مستقل از هر مدلی است و رابطه دوم به مدل وگل فولچر وابسته است. در رابطـه ی ۳–۱۵ Λ_f تغییرات دمای بلوکه شدن یا یخ زدن در بازه ی فرکانسی مورد اندازه گیری ($T_f \, \Delta(\log_{10} f)$ دمـای میانگین بلوکه شدن یا یخ زدن در بازه ی فرکانسی مورد استفاده است[۳۵،۳۹،۳۰].

مقادیر C_2 C_1 برای سیستم های مختلف به صورت زیر می باشند [۲۵،۳۱]:

 $C_2 \approx 1$ و $C_1 < 0.5$ الف) برای سیستم های غیر بر هم کنشی : $C_1 < 0.5 < 0.5$

ب) برای ذرات با بر هم کنش ضعیف : ۰/۰۶ C₁ <۰/۰۶ و ۰/۶ -۲ ×۰/۰۶ و ۰/۶

 $v/v < C_2 < 0.07$ و $v/v < C_2 < 0.07$ و v/v < 0.07 و v/v < 0.07

مشاهده می شود که مقدار دو پارامتر C_1 و C_2 با افزایش بر هم کنش، کاهش می یابند.

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{T}{T_g} - 1\right)^{-z\nu} \tag{14-7}$$

که در آن
$$T_s$$
 دمای گذار، τ_0 زمان واهلش، v نمای بحرانی برای طول همبستگی $^{-1}(T_s - T_s) \approx \xi$ و z
نمایی است که طول همبستگی و زمان واهلش را به هم ربط می دهد $z \approx z \propto \pi$ [۲۵،۳۴]. مقادیر نوعی τ_0
و $z > z$ در سیستم های ابر شیشه اسپینی به ترتیب از مرتبه ی $s^{-1} - 1 - 1 = 1 - 1 = 1$ می باشد[۲۵،۳۰،۳۱،۳۴].

یکی دیگر از روش های ساده بر مبنای اندازه گیری مغناطش به صورت استاتیک برای شناسایی سیستم های ابر پارامغناطیس از سیستم های ابر شیشه ی اسپینی، استفاده از مغناطش بر حسب دما در دو مدZFC و CF است. دمای بلوکه شدن و یا دمای یخ زدن خود را به صورت قله ای در منحنی مغناطش بر حسب دما در مد ZFC نشان می دهند. این قله در هر دو سیستم ابر پارامغناطیس و ابر شیشه ی اسپینی دیده می شود. اما در مد CF و درپایین تر از دمای قله، مغناطش با کاهش دما برای سیستم های ابر پارامغناطیسی افزایش و برای سیستم های ابر شیشه ی اسپینی کهش و یا به صورت تخت در می آید[۲۸،۳۰٬۳۵]. این ویژگی در سیستم های ابر پارامغناطیسی ناشی از بلوکه شدن مغناطش ذرات

[\] Critical slowing down model

· فسل جارم: ساخت نمونه کاو معرفی انرار کای مشخصه مایی

واندازه كسرى

۴–۱ مقدمه

خواص فیزیکی منگنایت ها وابستگی زیادی به روش ساخت آنها دارد و ممکن است برخی اختلاف ها در نتایج منتشر شده برای یک ترکیب نانومنگنایت خاص ناشی از تفاوت در روش ساخت باشد. در ایـن فصل نحوه ی تهیه ی نانو ذرات منگنایت La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ مورد استفاده در این پایان نامـه توضـیح داده شده و ابزارهای مشخصه یابی و اندازه گیری آنها معرفی می گردد.

۲-۴ ساخت نانو ذرات ترکیب Lao.8Sro.2MnO3

نانو ذرات منگنایت La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ با روش سریع و مناسب تابش امواج میکرو ساخته شدند [۳۶٬۳۷]. در ادامه مراحل ساخت نمونه ها توضیح داده شده است :

۴–۲–۱ توزین پودرها

یکی از نکات مهم در ساخت نمونه ها، توزین صحیح پودرهای اولیه با موازنه عنصری مناسب می باشد. باید سعی شود که موازنه عنصری برای تهیه محصول نهایی در طی مراحل توزین، مخلوط کردن و تهیه محلول ثابت باقی بماند. تغییر مختصری در استوکیومتری مواد اولیه منجر به شکل گیری فازهای تهیه محلول ثابت باقی بماند. تغییر مختصری در استوکیومتری مواد اولیه منجر به شکل گیری فازهای ناخواسته در نمونه می شود. برای تهیه نانوذرات ترکیب $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ از نیترات مواد اولیه شامل نیترات مواد اولیه شامل نیترات منگنز $(Nn(NO_3)_2.4H_2O))$ ، نیترات لانتانیوم $(D_2-6H_2)_2.6H_2$) و نیترات استرانسیوم نیترات منگنز $(Sr(No_3)_2)$ با خلوص بالا(ساخت شرکت مرک آلمان) استفاده شده است. خصوصیات ترکیبات اولیه به صورت زیر می باشند:

نیترات استرانسیوم(Sr(NO₃)2)؛ پودری سفید رنگ با درجه خلوص ۹۹/۹۹ درصد. نیترات لانتانیوم(La(NO₃)2.6H₂O)؛ پودری سفید رنگ، آبدار با درجه خلوص ۹۹درصد. نیترات منگنز(Mn(NO₃)2.4H₂O)؛ پودری صورتی رنگ آبدار با درجه خلوص ۹۸/۵ درصد. جرم مولکولی پودرهای اولیه با توجه به جدول تناوبی به صورت زیر می باشد:

 $M_{La(NO_3)_3.6H_2O}$: 433.02 gr/mol

$$\begin{split} M_{Sr(NO_{3})_{2}} &: 211.63 \frac{gr}{mol} \\ M_{Mn(NO_{3})_{2}.4H_{2}O} &: 251.01 \frac{gr}{mol} \\ &: 251.01 \frac{gr}{mol} \\ &: M_{Mn(NO_{3})_{2}.4H_{2}O} : 251.01 \frac{gr}{mol} \\ &: M_{Ca} : Sr_{0.2}MnO_{3} : Sr_{0.2}M$$

 $m_{Mn(NO_3)_2,4H_2O} = 0.005mol \times 1 \times 251.01 \frac{gr}{mol} = 1.2550gr$

۴-۲-۴ تهیه محلول

پودرهای مواد اولیه مطابق با مقادیر بدست آمده، به طور دقیق توزین شد. ۲۰cc آب دو بار تقطیر درون بشر ریخته شد و با پودرها مخلوط گردید. به منظور حل شدن کامل پودرها درون آب، مخلوط حاصل حدود یک ساعت در دمای اتاق بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. همزن مغناطیسی طوری تنظیم شد که مگنت درون محلول به آرامی بچرخد. محصول نهایی یک محلول کاملاً شفاف بود.

۴-۲-۴ تابش میکروموج

روش های مختلف ساخت نانو منگنایت ها مانند سل- ژل، آلیاژ سازی مکانیکی و غیره مستلزم صرف انرژی و زمان زیادی هستند. اما فرآیند تاباندن میکروموج^۱ به عنوان روشی سریع، تمیز و با بازده ی انرژی بالا در سنتز نانو ذرات، این معایب را بر طرف می کند[۳۶،۳۷]. در این کار از یک مایکروویو خانگی

¹ Microwave irradiation processing

با حداکثر توان ۹۰۰W و فرکانس GHz ۲/۴۵ GHz برای ساخت نانوذرات $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ استفاده شده است. بشر حاوی محلول شفاف درون مایکروویو قرار گرفت. زمان تابش میکروموج، ۵ دقیقه انتخاب گردید. پس از حدود ۲ دقیقه و ۳۰ ثانیه تابش میکروموج، محلول شروع به جوشیدن کرد و حدود ۳ دقیقه و ۴۰ ثانیه پس از تابش، شاهد خروج گاز سمی و خرمایی رنگ NO_{s} .در اثر واکنش شیمیایی، از مایکروویو بودیم. به همین دلیل مایکروویو زیر هود گذاشته شد. ۵۰ ثانیه آخر واکنش احتراق های متوالی اتفاق افتاد که می توان آن را به کامل شدن فرآیند واکنش شیمیایی نسبت داد. ران و همکارانش مراحل متوالی انجام واکنش تا تشکیل LSMO را به صورت زیر بیان کرده اند [۳۶]:

1) امحلول آبی
$$[La(NO_3)_3 + Mn(NO_3)_2] \underline{MW} La_2O_3 + MnO_x + water + NO_x$$

- $T) La_2O_3 + MnO_x \underline{MW} LaMnO_{3+\lambda}$
- $\texttt{``)} LaMnO_{3+\lambda} + Sr(NO_3)_2 \underline{MW} LSMO + NO_x$

۴-۲-۴ آسیاب دستی ماده متخلخل

پس از پنج دقیقه تابش میکرو موج واکنش به صورت کامل انجام گرفت و ماده ی متخلخل خاکستری رنگ درون بشر باقی ماند. این ماده ی متخلخل توسط یک هاون دستی به مدت ۳۰ دقیقه، آسیاب شد. پس از انجام عملیات آسیاب کاری پودر نرم و کاملاً سیاه رنگی بدست آمد. طیف پراش پرتو ایکس برای پودر حاصل، تشکیل فاز بلوری پروسکایتی، همراه با چند پیک ناخالصی را نشان داد.(در فصل بعد ارائه خواهد شد)

۴–۲–۵ کلسینه کردن نمونه ها

به منظور مطالعه ی تاثیر دما بر خواص فیزیکی، از جمله ساختار بلوری نمونه ها، پودر بدست آمده

به پنج قسمت تقسیم شد: پودر اولیه و پودرهایی که به ترتیب در دماهای ۳۰۰، ۶۰۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد بازپخت شدند. عملیات کلسیناسیون توسط کوره ی کربولایت ^۱ انجام گرفت. نمونه ها با آهنگ $\frac{\circ C}{\min}$ 5 گرم و به مدت ۶ ساعت در دمای مورد نظر نگه داشته شدند. سپس با همان آهنگ تا دمای اتاق سرد گردیدند. آنالیزهای طیف پراش پرتو ایکس، طیف FT-IR و همچنین تصاویر FE-SEM توسط نمونه های پودری انجام گرفت که در فصل آینده ارائه خواهد شد.

۴-۲-۴ پرس و تهیه قطعه های مستطیلی

به منظور سهولت در مطالعه ی خواص مغناطیسی (از جمله پذیرفتاری ac و مغناطش dc)و همچنین خواص الکتریکی (اندازه گیری مقاومت الکتریکی)پودر نانو ذرات LSMO، توسط دستگاه پرس و تحت فشار ۳۰bar با استفاده از قالب های مخصوص به صورت قطعه های مکعب مستطیل در آورده شد. قطعه ها به ترتیب در دماهای ۴۵۰، ۶۰۰، ۷۵۰ و ۱۲۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد کلوخه سازی شدند.

۴–۳ مشخصه یابی ساختاری

X براش پر تو

پرتوهای x نوعی از امواج الکترومغناطیسی هستند که طول موجی بین ۰/۰۱ تا ۱۰ نانومتر دارند و ابزاری قوی برای شناخت ساختار مواد به حساب می آیند. در طیف پراش پرتو ایکس^۲ معمولاً از طول موج های در حد ۰/۱ تا ۲ آنگستروم استفاده می شود که از مرتبه ی فاصله ی بین اتمی در یک بلور است. هنگامی که پرتو ایکس به یک شبکه ی منظم از اتم ها برخورد می کند، توسط اتم ها پراکنده می شود.

^{&#}x27; CARBOLITE

^r X-ray diffraction

امواج پراکنده شده می توانند با هم تداخل سازنده و یا مخرب داشته باشند. شرط تداخل سازنده با قانون براگ به صورت زیر قابل توصیف است:

$$2dSin\theta = n\lambda \tag{1-f}$$

 θ که در این رابطه Λ طول موج مورد استفاده در پراش پرتو X، b فاصله بین صفحات هم خانواده بلوری، θ زاویه بین پرتو فرودی و صفحه ی بلوری و n مرتبه ی پراش است. تداخل سازنده و صادق بودن قانون برای معادل یک قله در طیف پراش پرتو X است. بنابراین می توان با تغییر زاویه در یک محدوده ی خاص، مجموعه ای از قله ها را بدست آورد که طیف پراش پرتو X نمونه ی مورد مطالعه خواهد بود. با خاص، مجموعه ای از قله ها را بدست آورد که طیف پراش پرتو X نمونه ی مورد مطالعه خواهد بود. با معادل طیف پراش پرتو X می توان با تغییر زاویه در یک محدوده ی خاص، مجموعه ای از قله ها را بدست آورد که طیف پراش پرتو X نمونه ی مورد مطالعه خواهد بود. با تحلیل طیف پراش پرتو X می توان اطلاعات ساختاری زیادی همانند ساختار بلوری، یک یا چند فاز بودن نمونه و پارامترهای شبکه را بدست آورد. در این پایان نامه از طیف پراش پرتو X (دستگاه ARD مدل supported موج Λ می توان اطلاعات ساختاری زیادی همانند ساختار بلوری، یک یا چند فاز بودن نمونه و پارامترهای شبکه را بدست آورد. در این پایان نامه از طیف پراش پرتو X (دستگاه ARD مدل supported موج Λ می توان اطلاعات ساختاری زیادی همانند ساختار بلوری، یک یا چند فاز بودن نمونه و پارامترهای شبکه را بدست آورد. در این پایان نامه از طیف پراش پرتو X (دستگاه ARD مدل supported موج Λ می توان اطلاعات ساختاری زیادی همانند ساختاری نمونه ها استفاده شده است. یک روش مهم برای تحلیل طیف ها استفاده از نرم افزارهایی است که در این زمینه وجود دارند. در این پایان نامه، نرم افزار فول پروف⁷ که یک نرم افزار شناخته شده است، مورد استفاده قرار گرفته است. این نرم افزار توانایی تحلیل طیف پراش پرتو X وهمچنین پراش نوترون را دارد [۲۴]. ایـن نـرم افـزار از روش نموه آنالیز ریتولد⁷ برای برازش داده ها و پیوند آنها با ساختار واقعی نمونه استفاده می کند.

روش کار با نرم افزار فول پروف به این صورت است که می بایست دو فایل، یکی با فرمت pcr و یکی با فرمت dat برای شروع کار آماده شوند. فایل dat طیف تجربی نمونه است و فایل pcr حاوی اطلاعات مربوط به مدل ساختاری است. این فایل حاوی تمامی اطلاعات ورودی پارامترهای بلوری، شرایط

^{&#}x27; FULLPROF

^r Rietveld refinement

انجام برازش، پارامترای ثابت و پارامترهای تغییر پذیر جهت بهینه شدن در حین اجرای برنامه می باشد. مهمترین اطلاعات ورودی عبارتند از طول موج دستگاه XRD، نوع تابع جهت برازش قله ها و پارامترهای مرتبط با آن، نوع تابع زمینه، گروه فضایی، پارامترهای شبکه، ضرایب ۷،۷۰W ، جا به جایی صفر دستگاه و نوع اتم ها، جایگاه و درصد اشغال آنها در یاخته ی واحد. با انتخاب مقادیر اولیه ی مناسب برای پارامترهای متغیر و اجرای برنامه، فرآیند بهینه سازی چندین بار تکرار می شود تا با تغییر پارامترها و بهینه کردن آنها، نهایتاً اختلاف طیف محاسباتی و طیف تجربی کمینه شود. سپس کمیت هایی مانند پارامترهای شبکه، مکان اتم ها دریاخته ی واحد، طول و زوایای پیوندهای موجود در ماده، پهنای قلـه ها

۴-۳-۴ میکروسکوپ الکترونی روبشی

میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM یک نوع میکروسکوپ الکترونی است که برای تصویر برداری از سطح مواد مورد استفاده قرار می گیرد. در این میکروسکوپ الکترونی یک باریکه الکترونی با سطح نمونـه برخورد می کند. در اثر این برخورد، چندین خروجی مختلف به وجود می آید که عبارتند از الکترون های ثانویه، الکترون های برگشتی، نورمرئی و فوتون های پرتو ایکس. معمولاً از الکترون های ثانویه و الکتـرون های برگشتی جهت تصویر برداری استفاده می شود. الکترون های ثانویه در اثر پراکندگی غیر کشسان با الکترون های باریکه ورودی از اتم های نمونه خارج می شوند. ایـن الکتـرون های برگشتی ناشی از پراکندگی غیر کشسان با مندسه و ویژگی های سطح نمونه مورد استفاده قرار می گیرند. الکترون های برگشتی ناشی از پراکنـدگی کشسان الکترن های ورودی با اتم های نمونه هستند. اتم های سنگین تر الکترون ها را شـدیدتر پراکنـدگ می کنند. از این رو با الکترون های برگشتی می توان نواحی با ترکیب شیمیایی مختلف در یک نمونه را به صورت کیفی تشخیص داد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) یک نوع دقیق تر میکروسکوپ الکترونی است. در میکروسکوپ الکترونی یک تفنگ الکترونی وجود دارد که مسئول ایجاد یک جریان بزرگ و پایدار از الکترون ها در یک باریکه ی کوچک است. دو دسته منبع گسیل الکترون وجود دارد: گسیل دهنده های گرمایونی و گسیل دهنده های میدانی. نوع گسیل دهنده مهمترین اختلاف بین EE-SEM و EES است. گسیل دهنده های گرمایونی از جریان الکتریکی برای گرم کردن فیلامان استفاده می کنند. هنگامی کـه گرما برای غلبه بر تابع کار کافی باشد الکترون ها از ماده خارج می شوند. اما گسیل دهنده های میدانی بر گرما برای غلبه بر تابع کار کافی باشد الکترون ها از ماده خارج می شوند. اما گسیل دهنده ها گرمایونی معایبی از قبیل تبخیر ماده ی کاتد و هدر رفتن گرما در حین کار دارند. در گسیل دهنده های میدانی بر چنین مشکلاتی غلبه شده است. در این نوع گسیل دهنده ها فیلمان گرم نمی شود، بلکه در یک گرادیان پتانسیل الکتریکی قوی قرار می گیرد. گسیلنده به صورت یک نوک نازک با ابعاد نانومتری ساخته می شود تا یک میدان بسیار قوی در نزدیکی آن ایجاد شود. این میدان قوی باعث خروج الکترون هـا از کاتـد می شود تا یک میدان بسیار قوی در نزدیکی آن ایجاد شود. این میدان قوی باعث خروج الکترون هـا از کاتـد می شود. گسیلنده های میدانی یک تصویر واضح تر و با تفکیک کمتر از ۲ نانومتر (یعنـی ۳ تـا ۶ مرتبـه بهتر از SEM) ایجاد می کند. در این پایـان نامـه مورفولـوژی سـطح نمونـه هـا بـا اسـتفاده از دسـتگاه می شود. گسیلنده های میدانی یک تصویر واضح تر و با تفکیک کمتر از ۲ نانومتر (یعنـی ۳ تـا ۶ مرتبـه

FT-IR طيف ٣-٣-۴

طیف سنجی مادون قرمز آنالیز کیفیِ عنصری برای یافتن نوع پیوندهای موجود در مولکول است. تقریباً تمامی ترکیباتی که پیوند کوالانسی دارند، اعم از آلی یا معدنی، فرکانس های متفاوتی از پرتو الکترومغناطیس را در ناحیهی مادون قرمز جذب میکنند. ناحیهیِ مادون قرمز طیف الکترومغناطیسی، دارای طول موجی بلندتر از طول موج نور مرئی (با طول موج تقریبی ۸۰۰mهـ ۲۰۰۹) و کوتاهتر از طول

¹ Field emission scanning electron microscopy

موج مایکروویو (با طول موج بلندتر از ۱mm / ۰/۱ است. برای آنالیز فقط به بخش ارتعاشی ناحیه ی مادون قرمز علاقه مندیم. این بخش طول موجی بین ۱۵µ۳–۲/۵ را شامل می شود.

هنگامی که مولکول ها اشعه ی مادون قرمز را جذب می کنند، به حالت انرژی بالاتر برانگیخته می-گردند. جذب تابش مادون قرمز مانند هر فرآیند جذب دیگر، یک فرآیند کوانتایی است، بدین صورت که فقط فرکانسهای (انرژی های) مشخصی از تابش مادون قرمز توسط مولکول جذب می گردد. جذب تابش مادون قرمز با تغییر انرژی بین ۲۰۰۴ ۸۰ همراه است. تابشی که دارای چنین انرژی باشد، فرکانس-های ارتعاشی کششی و خمشی پیوندهای کوالانسی اکثر مولکول ها را شامل می گردد. درفرآیند جذب، فرکانسهایی از اشعه ی مادون قرمز که با فرکانس های ارتعاشی طبیعی مولکول مورد نظر تطبیق کنید فرکانسهایی از اشعه ی مادون قرمز که با فرکانس های ارتعاشی طبیعی مولکول مورد نظر تطبیق کنید جذب خواهد داشت و انرژی جذب شده برای افزایش دامنه ی حرکت ارتعاشی پیوند موجود در مولکول به کار گرفته می شود. به دلیل اینکه هر پیوند دارای فرکانس ارتعاش طبیعی خاص به خود است و نیز چون یک پیوند به خصوص در دو مولکول مختلف دو محیط متفاوت را تجرب می کند، 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 فرکانس های جذب شده در دو مولکول مشابه باشند، اما هیچگاه دو مولکول مختلف، طیف مادون قرمز کاملاً یکسانی را نخواهند داشت [۳۸].

۴-۴ ابزارهای اندازه گیری

۴-۴-۱ پذیرفتاری مغناطیسی متناوب

هنگامی که میدان متناوب به یک ماده مغناطیسی اعمال می شود، مغناطش نمونه نیز وابسته به زمان خواهد بود. از این رو با مطالعه ی پذیرفتاری مغناطیسی متناوب می توان اطلاعات جالبی درباره ی دینامیک مغناطش بدست آورد. معمولاً برای بررسی رفتارهایی از قبیل شیشه اسپینی، ابر شیشه اسپینی و ابرپارامغناطیس در مواد مغناطیسی کپه ای و نانو ساختارهای مغناطیسی از پذیرفتاری مغناطیسی متناوب استفاده می شود. با اندازه گیری پذیرفتاری مغناطیسی متناوب در میدان ها و بسامدهای مختلف و با استفاده از نظریه های فیزیکی می توان رفتار مغناطیسی نمونه مورد مطالعه را مورد تحلیل قرار داد.

در این پایان نامه پذیرفتاری مغناطیسی نمونه ها با یک پذیرفتاری سنج ساخت شرکت Lake-shore، مدل ۲۰۰۰ موجود در دانشگاه صنعتی اصفهان اندازه گیری شده است. این دستگاه قابلیت اعمال میدان متناوب با حداکثر مقدار موثر ۸/۰ ۸۰۸ (Oe)) و ۳۲ فرکانس مختلف دربازه ی ۵ تا ۱۰۰۰ هرتز را دارا می باشد و می تواند پذیرفتاری ac رادر محدوده ی دمایی ۷۷ تا ۳۲۴ کلوین اندازه گیری کند. در اندازه گیری های که به منظور مطالعه ی وابستگی پذیرفتاری as به بسامد یا میدان اعمالی انجام می شوند، این امکان وجود دارد که ، پذیرفتاری در چندین میدان و یا بسامد مختلف به صورت

۴-۴-۲ مغناطش سنج اسکو ئید^ا(SQUID)

مغناطش سنج اسکوئید یکی از متداوترین و دقیق ترین ابزارهای اندازه گیری مغناطش dc می باشد. وابستگی مغناطش به دما به دو صورت ZFC و FC و همچنین وابستگی مغناطش به میدان مغناطیسی در دو دمای ۵ و ۳۰۰ کلوین در این پایان نامه، توسط یک مغناطش سنج اسکوئید اندازه گیری شده است.

۴-۴-۳ اندازه گیری مقاومت الکتریکی

مقاومت الکتریکی نمونه ها با روش چهار نقطه ای^۲ اندازه گیری شد. آرایش چهار نقطه ای در شکل

^r 4-probe

¹ Superconducting quantum interference device

۴-۱ نشان داده شده است. در این روش چهار اتصال با کمک چسب نقره بر روی نمونه ایجـاد مـی شـود. یک جریان ثابت به دو اتصال کناری اعمال می شود و ولتاژ نمونه از طریق دو اتصال میـانی انـدازه گیـری می شود.



شکل ۴-۱: نمایی از آرایش چهار نقطه ای برای اندازه گیری مقاومت الکتریکی.

اگر مقطع نمونه کاملاً یکنواخت و نمونه به شکل مکعب مستطیل باشد، می توان رابطه ی مقاومت ویژه را با جریان و ولتاژ به صورت زیر نوشت :

$$\frac{V}{I} = \rho \frac{L}{ab} \tag{(7-f)}$$

ab ،cm که در این رابطه ρ مقاومت ویژه بر حسب L ، Ω *cm* فاصله ی بین دو اتصال ولتاژ بر حسب ab ،cm مقاومت ویژه بر حسب آمپر است. سطح مقطع عمود بر جریان بر حسب آمپر است.

۵ فس بخم: نتابج وبحث

۵–۱ مقدمه

در این فصل خواص ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی نانو ذرات منگنایت Lao.8Sro.2MnO3 تهیه شده به روش سنتز میکرو موجی مورد مطالعه قرار می گیرد. بررسی خواص ساختاری نمونه ها از طریق طیف پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه مدل Bruker AXS با طول موج Å/۵۴۰۶ در بازه زاویه ای ۸۰ – ۱۰ = ۲۵ درجه انجام شده است. تعیین نوع ساختار بلوری، محاسبه ی ثابت های شبکه و حجم سلول واحد توسط نرم افزار فول پروف بر پایه تحلیل ریتولد صورت گرفته است. همچنین جهت اطمینان از تشکیل درست پیوندهای با در بازه زاویه مسلول واحد توسط نرم افزار فول پروف بر پایه تحلیل ریتولد صورت گرفته است. همچنین جهت اطمینان از تشکیل درست پیوندهای بین اتمها در نمونه ها، از نمونه ها طیف عبوری امواج مادون قرمز به روش روش از تشکیل درست پیوندهای بین اتمها در نمونه ها، از نمونه ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FT-IR) گرفته شده است.

به منظور بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات از اندازه گیری مغناطش بر حسب دما و میدان مغناطیسی توسط اسکوئید و اندازه گیری پذیرفتاری ac بر حسب دما توسط دستگاه پذیرفتاری سنج استفاده شده است. اندازه گیری مقاومت الکتریکی به روش چهار نقطه ای انجام شده است.

Lao.8Sro.2MnO3 خواص ساختاری نانو ذرات Lao.8Sro.2MnO3

A-۲-۵ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

نانوذرات منگنایت Lao.8Sro.2MnO3 به روش تابش میکرو موجی ساخته شده اند. زمان و شدت تابش در این نوع سنتز بسیار حائز اهمیت است. در شکل ۵–۱ طیف پراش پرتو ایکس نمونه ای که ۳ دقیقه و ۳۰ ثانیه تحت تابش ۹۰۰ قرار گرفته، نشان داده شده است. در این شکل دیده می شود که فاز بلوری منگنایت تشکیل نشده و به نظر می رسد که گرمای حاصل از تابش به اندازه ای نبوده تا واکنش به صورت کامل صورت گیرد. در طی آزمایشات صورت گرفته مناسب ترین زمان تابش برای تشکیل فاز، ۵ دقیقه بدست آمد. در واقع در این مدت تابش واکنش احتراق به صورت کامل انجام می شود. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ای که ۵ دقیقه تحت تابش ۹۰۰ وات قرار گرفته، تشکیل فاز پروسکایتی، به همراه چند قله ناخالصی را نشان می دهد(شکل ۵–۱).



شکل۵-۱: الگوی پراش پرتو ایکس، (الف) برای نمونه ای که ۳ دقیقه و ۳۰ ثانیه و (ب) نمونه ای که ۵ دقیقه، تحت تابش ۹۰۰W بوده است.

نمونه پودری به دست آمده به چند قسمت تقسیم شد و هر نمونه در دمای مشخصی باز پخت گردید. برای سادگی در ارجاع، نمونه ها با دمایی که در آن تکلیس شده اند نامگذاری شدند. بنابراین نمونه بدون بازپخت CO و نمونه هایی که در دماهای ۳۰۰، ۳۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد بازپخت شده اند به ترتیب C300، C600، C900 و C1200 نامیده می شوند. طیف XRD این نمونه ها در شکل ۵-۲ نشان داده شده است. قله های پراش متعلق به ساختار پروسکایتی منگنایت LSMO می باشند. قله های ناخالصی (SrCO₃) ضعیفی که در نمونه های C0 وC300 دیده می شود با افزایش دمای کلسیناسیون در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد حذف شده اند و نمونه های تکلیس شده در دماهای بالاتر به صورت تک فاز تشکیل شده اند. پهن بودن قله ها بیانگر تشکیل نانو ساختار می باشد. با افزایش دمای بازپخت، شدت قله ها افزایش و پهنای آنها کاهش یافته است که بیانگر افزایش اندازه ذرات با افزایش دمای بازپخت می باشد[^{۳۹}].



شکل۵-۲: الگوهای پراش پرتو X نمونه ها که دردمای اتاق اندازه گیری شده است.

تحلیل ریتولد از نتایج مربوط به طرح پراش توسط نرم افزار فول پروف انجام شده است. در شکل
۵-۳ طرح تحلیل شده برای نمونه های C600، C900 و C1200 نشان داده شده است. نتایج ایـن تحلیـل نشان می دهد که نمونه ها دارای ساختار لوزی وجه با گروه فضایی R-3C (167) هستند. ثابت های شبکه و حجم سلول واحد نمونه ها نیز توسط تحلیل ریتولد محاسبه گردید.

میانگین اندازه بلورک ها توسط رابطه شرر محاسبه شد [۲۵]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{1-\Delta}$$

که k ثابت شرر، D اندازه بلورک ها، λ طول موج تابشی، θ زاویه قله براگ و β پهنای کامل در نیمه ماکزیمم قله ی پراش (FWHM) می باشد. اندازه بلورک ها بر حسب دمای کلسینه کردن، ثابت های شبکه، حجم سلول واحد و پارامترهای مربوط به کیفیت تحلیل ریتولد در جدول ۵–۱ آورده شده اند. نتایج با مقادیر گزارش شده همخوانی خوبی دارد [۵،۳۹]. مقادیر به دست آمده برای χ نشان دهنده ی کیفیت بالای نمونه ها و دقت در موازنه عنصری ترکیب Lao.8Sro.2MnO3 می باشد.

در شکل ۵–۴ تغییرات پارامترهای ساختاری (ثابت های شبکه و حجم یاخته واحد) بر حسب دمای کلسینه کردن نشان داده شده است. با افزایش دمای کلسینه کردن و یا هم ارز آن افزایش انـدازه دانه ها، ثابت شبکه a و حجم سلول واحد افزایش می یابد در حالی که ثابت شبکه c ابتدا افزایش سپس کاهش و دوباره افزایش یافته است. معمولاً با کاهش اندازه ذرات فشار سطحی ذرات بیشتر شـده و ایـن موضوع می تواند روی ثابتهای شبکه تاثیر بگذارد. همچنین افزایش دمای کلسینه سازی باعـث کـاهش نقایص بلوری از جمله تنشهای داخلی در ماده می شود. مشابه این رفتـار در گـزارش هـای مربـوط بـه منگنایت ها دیده می شود[۴۰].

[\] Full width at half maximum







شکل ۵-۳ : تحلیل ریتولد نمونه های (الف) 6600، (ب) 6900، (ج) C1200.

نمونه	C0	C300	C600	C900	C1200
دمای تکلیس	صفر	۳	۶	٩٠٠	17
اندازه بلورک ها از XRD(nm)	٩	۱ • /۵	١٣	٢١	٣٠
اندازه دانه ها از(FESEM(nm	_	-	٣٠	۱۰۰	۵۰۰
a=b(Å)	۵/۴۲۲۹۰	0/4474	0/4744	۵/۵・۹۸	۵/۵۲۸۱
c(Å)	18/4288	13/46.1	۱۳/۳۹۰۸	۱۳/۳۵۱۰	17/7877
V(Å ³)	847/2119	340/0208	347/1040	۳۵۱/۰۱۱۷	808/17868
χ^2	١/٨٩	1/44	۰/۳۵۸	•/١٢٨	۰/۱۰۶

جدول ۵-۱: اندازه بلورک ها، ثابت های شبکه، حجم سلول واحد و پارامترهای مربوط به تحلیل ریتولد.



شکل ۵-۴: تغییرات پارامترهای شبکه و حجم سلول واحد با دمای تکلیس.

FE-SEM تصاویر ۲-۲-۵

به منظور دستیابی به اطلاعاتی در مورد ریز ساختار نمونه ها مانند همگن بودن و ابعاد ذرات، از آنها عکس های FE-SEM گرفته شد. در شکل ۵–۵ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه های C600، C600 و C1200 نشان داده شده است. تصاویر تایید کننده شکل گیری نانو ذرات منگنایت Lao.8Sro.2MnO3 می باشند. با افزایش دمای کلسینه کردن اندازه ذرات افزایش یافته و ذرات بهم چسبیده اند. با توجه به تصاویر دیده می شود که نانو ذرات تقریبا به صورت همگن تشکیل شده اند. اندازه های تعیین شده توسط تصاویر MeS از اندازه های به دست آمده از رابطه شرر بزرگتر هستند. این اختلاف در واقع به این خاطر است که یک ذره ممکن است شامل بیش از یک بلورک باشد. رفتار مشابهی در مرجع های[۴۱،۴۲] گزارش شده است.



شكل ۵-۵: تصاوير FE-SEM نمونه هاى(الف) C600، (ب) C900، (ج) C1200 .



شکل ۵-۶ : طیف عبور امواج مادون قرمز به روش تبدیل فوریه برای نمونه های C، C600، C900. C1200.

شکل ۵-۶ طیف مادون قرمز عبوری فوریه (FT-IR) را برای نمونه های C۵، C600، C900 و

 r Stretching mode

" Bending mode

¹ Fourier transform infrared spectroscopy

C1200 نشان می دهد. از شکل دیده می شود که نمونه تکلیس نشده (C0) دارای دو قله جذب در حدود C1200 C1200 c^{-1} $860cm^{-1}$ $860cm^{-1}$ $1450cm^{-1}$ $860cm^{-1}$ $1450cm^{-1}$ $860cm^{-1}$ $1450cm^{-1}$ $1650cm^{-1}$ $1650cm^{-1}$ $3450cm^{-1}$ c_{-1} $1650cm^{-1}$ $3450cm^{-1}$ r_{-1} $1650cm^{-1}$ r_{-1} $1650cm^{-1}$ r_{-1} $1650cm^{-1}$ r_{-1} $1650cm^{-1}$ r_{-1} r_{-1} $1650cm^{-1}$ r_{-1} r_{-1} r_{-1} $1650cm^{-1}$ r_{-1} r_{-1}

4-3 خواص مغناطيسي نانو ذرات Lao.8Sro.2MnO3

به منظور بررسی خواص مغناطیسی و الکتریکی نمونه ها، نانو پودرهای سنتز شده در قالب های مخصوص و تحت فشار حدود ۳۰bar به صورت قطعه های مستطیل شکل در آورده شدند. قطعه ها در دماهای ۶۰۰(S600)، ۷۵۰(S750)، ۹۰۰(S900) و ۱۲۰۰(S1200) درجه سانتیگراد کلوخه سازی شدند.

خواص مغناطیسی نانو ذرات Lao.8Sro.2MnO3 با استفاده از اندازه گیری مغناطش بر حسب دما و میدان اعمالی و همچنین اندازه گیری پذیرفتاری مغناطیسی متناوب بررسی شده است.

dc اندازه گیری مغناطش

۵–۳–۱–۱ مغناطش بر حسب دما

در شکل های ۵-۷ و ۵–۸ مغناطش نمونه ها بر حسب دما، که در دو مـد FC و ZFC و در میـدان اعمالی ۱۰۰ اورستد اندازه گیری شده اند نشان داده شده است. از این شکل هـا آشـکار اسـت کـه رفتـار مغناطیسی نانوذرات با کاهش اندازه ی آنها تغییر کرده است. با کاهش اندازه ذرات گذار فاز پارامغناطیس- فرومغناطیس پهن شده است. این درحالی است که گذار انجام شده برای نمونه S1200، مانند نمونه های کپه ای بطور قابل ملاحظه ای تند است. همچنین با کاهش اندازه ذرات دمای گذار (Tc) نیز کاهش یافته است.



شکل ۵-۲: مغناطش نمونه های S600 و S750 برحسب دما در دو مد اندازه گیری FC وZFC.



شکل ۵-۸: مغناطش نمونه های S900 و S1200 برحسب دما در دو مد اندازه گیری FC و ZFC.

گذار مغناطیسی پهن و جابجایی دمای گذار، می تواند به علت توزیع اندازه و شکل ذرات در آنسامبل نانو ذرات و همچنین به علت برهم کنش های بین ذره ای و برهم کنش های مغناطیسی بین

ذره ای باشد[8].

دمای گذار T_C به صورت دمایی که در آن مشتق دمایی مغناطش (dM/dT) مینیمم است محاسبه می شود[۶،۴۵،۴۶]. شکل ۵–۹ مشتق دمایی مغناطش را برای نمونه های 5000، S750، S900 و S1200 که از مد FC گرفته شده است نشان می دهد. دمایی که در آن، منحنی dM/dT بر حسب دما مینیمم می شود، دمای کوری است. مقادیر بدست آمده برای دمای گذار نمونه ها در جدول ۵–۲ نشان داده شده انـد. این مقادیر کاهش دمای گذار با کاهش اندازه ذرات را به خوبی نشان می دهد.

نمونه	S600	S750	S900	S1200
دمای سینتر (۳)	۶	۷۵۰	٩٠٠	17
دمای کوری (K)	272	۲۷۳	۲۷۷	٣٠٣

جدول ۵-۲ : دمای کوری (Tc) بدست آمده از مشتق دمایی مغناطش dc و پذیرفتاری ac.

در شکل ۵–۷ و در منحنی های مربوط به مد ZFC، قله های دیده می شود(Tr)که می تواند مربوط به بلوکه شدن مغناطش نانو ذرات و یا یخ زدن اسپین ها باشد [۵،۶،۱۱،۴۶]. علاوه بر این در منحنی های مغناطش در مد FC در دماهای کمتر از دمای بلوکه شدن، با کاهش دما مغناطش اشباع(مستقل از دما) می شود و یا کاهش می یابد. این نحوه رفتار از مشخصه های سیستم های ابر شیشه اسپینی می باشد[۲۸،۳۰،۳۵]. بررسی دقیق این موضوع در بخش مطالعه پذیرفتاری ac انجام می شود.



شكل۵-۹: وابستگى دمايى مشتق مغناطش FC نمونه هاى 5600، S750، S900 و S1200.

۵-۳-۱ مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی

برای بررسی بیشتر خواص مغناطیسی، مغناطش نمونه ها بر حسب میدان مغناطیسی در دمای ۵ کلوین و همچنین حلقه های پسماند آنها در دو دمای ۵ و ۳۰۰ کلوین اندازه گیری شده است. شکل ۵-۱۰ مغناطش نمونه های ۵۵۵۵، ۶۲۵۵، ۵۹۵۵ و ۵۱۵۵ را بر حسب میدان و در دمای ۵ کلوین نشان می دهد. رفتار غیر خطی منحنی های مغناطش نشان دهنده وجود فاز مغناطیسی منظم در دمای ۵ کلوین می باشد. همانطوریکه که در شکل ۵–۱۰ دیده می شود با افزایش اندازه ذرات، مغناطش نمونه ها نانو ذرات یک مدل موسوم به مدل هسته- پوسته در نظر گرفته می شود [۴۷].



شکل۵–۱۰: منحنی های مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی برای نمونه هایS600، S750، 9000 و S1200 در دمای ۵ کلوین.

در این مدل ذره دارای دو بخش داخلی(هسته) و خارجی(پوسته)است که رفتار مغناطیسی این دو بخش کاملاً با هم متفاوت است. نظم مغناطیسی درون ذره شبیه نظم مغناطیسی در نمونه ی کپه ای است. اما قسمت سطحی ذره به دلیل شکست پیوندهای اتمی دارای آرایش اسپینی نامنظم است، به طوری که معمولاً مغناطش کل بخش پوسته تقریباً صفر در نظر گرفته می شود. به این لایه؛ لایه ی مغناطیسی مرده می گویند. این بی نظمی اسپینی در پوسته می تواند ناشی از عوامل مختلفی از قبیل نقص های ساختاری، تفاوت در تعداد همسایه ها برای یک اسپین، وجود پیوندهای شکسته شده، دررفتگی ها و کمبود اکسیژن باشد. رقابت بین اثرات سطحی و اثرات درونی ذره، رفتار مغناطیسی ذره را تعیین می کند. بنابراین چون با کاهش اندازه ذره نسبت سطح به حجم افزایش می یابد، مغناطش ذرات نیز با کاهش اندازه ذره کاهش می یابد. اگر ضخامت لایه سطحی(لایه مغناطیسی مرده)، t باشد، با فرض اینکه ذرات کروی هستند می توان t را با استفاده از رابطه زیرتخمین زد[۴۲،۴۸]:

$$M_{s}(D) = M_{s0}(1 - \frac{6t}{D}) \tag{7-\Delta}$$

با برون یابی خطی مغناطش(منحنی ^{M2} بر حسب H/M) از قسمت میدان های قوی به میدان اعمالی صفر، می توان ممان مغناطیسی خودبخودی را حساب کرد. از محل برخورد خط با محور ^{M2}، مغناطش خودبخودی به دست می آید[۶،۲۵].(شکل های۵-۱۱ و ۵-۱۲)

در دمای ۵ کلوین مغناطش خودبخودی برای نمونه های S600، S750، S900 و S1200 به ترتیب ۷۱/۲۷emu/g های ۲۸/۵۷emu/g و ۸۲/۴۱emu/g بدست آمد. مقادیر بدست آمده افزایش زیاد مغناظش خودبخودی، با افزایش اندازه ذرات را نشان می دهد.



شکل ۵-۱۱: برازش خطی قسمت میدان های قوی به میدان صفر منحنی M² بر حسب H/M برای نمونه های شکل ۵-۱۱: برازش خطی قسمت میدان های 8750 .



شکل ۵-۱۲: برازش خطی قسمت میدان های قوی به میدان صفر منحنی M² بر حسب H/M برای نمونه های S900 و

.S1200

$$m_{\mu_B} = \frac{\sigma M}{1000N_A} \left(\frac{\mu_B}{formula \ unit}\right) = \frac{M_{emu/g} \times M}{5585} \left(\frac{\mu_B}{formula \ unit}\right) \tag{\mathcal{T}-\Delta}$$

می باشد. با توجه به ممان مغناطیسی بر حسب مگنتون بوهر و $M_{emu/g}$ مغناطش بر حسب gemu/g می باشد. با توجه به جرم مولکولی ترکیب M_{μ_B} (۲۳۱/۵۸۴gr/mol) La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ ممان مغناطیسی بدست آمده از مغناطش خودبخـودی نمونـه هـای S900، S750، S600 و S120 بـه ترتیـب برابـر اسـت بـا: ۱/۱۹ μ_B /Mn، //۳۲ μ_B /Mn

$$\mu_{th} = 4(1-x)\mu_B + 3x\,\mu_B = (4-x)\mu_B \tag{(f-a)}$$

در ترکیب $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ مقدار نظری ممان مغناطیسی یو ن های منگنز در حالت فرومغناطیسی ۳/۸µه/Mn است. با توجه به اینکه مغناطش خودبخودی ناشی از فاز فرومغناطیسی است، در دمای ۵کلوین سهم فاز فرومغناطیسی برای نمونه های ۵۵۵۵، ۵۶۲۵، 9900 و S1200 به ترتیب حدود ۳۱/۳٪، ۱۹٪، ۹/۷۷٪ و ۹۰٪ مقدار نظری است.

نمونه ها در دمای ۵۵لوین و در میدان های مغناطیسی از 2KOe تا 2KOe- اندازه گیری شد. در شکل ۵–۱۳ حلقه های پسماند نمونه ها نشان داده شده است. در این شکل دیده می شود که با افزایش اندازه ذرات مغناطش اشباع نمونه ها نیز افزایش پیدا کرده است. در واقع با افزایش اندازه ذرات سهم عوامل سطحی در مغناطش کل کاهش و سهم مغزه افزایش می یابد. بنابراین مغناطش کل با افزایش اندازه ذرات افزایش می یابد.



شکل ۵–۱۳: حلقه های پسماند مغناطیسی نمونه های S600، S750، S900 و S1200 در دمای ۵کلوین و میدان های مغناطیسی از 2KOe تا2KOe- .

به منظور مشاهده رفتار نمونه ها در میدان های پایین، حلقه های پسماند در یک محدوده ی میدانی کوچکتر رسم شدند(شکل ۵–۱۴). از شکل ۵–۱۴ دیده می شود که میدان وادارندگی(Hc) با افزایش دمای کلوخه سازی، یا به عبارت دیگر با افزایش اندازه ذرات، کاهش یافته است. دیاکونوف و همکارانش این رفتار را به عوامل سطحی و ساختار هسته– پوسته نسبت داده اند[۴۹].



شکل ۵–۱۴: رفتار حلقه پسماند نمونه ها در محدوده میدان های کوچک در دمای ۵کلوین. مقادیر میدان وادارندگی و مغناطش باقیمانده(Mr) که از حلقه های پسماند نمونه ها بدست آمده در جدول ۵–۳ آورده شده اند. با توجه به مقادیر به دست آمده می بینیم که مغناطش باقیمانده با افزایش اندازه ذرات ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته است. این در حالی است که دیاکونوف و همکاران وی، برای مغناطش باقیمانده ی نانوذرات 2*Ia*_{0.7}Sr_{0.3}MnO یک رفتارکاهشی با افزایش اندازه ذرات گزارش کرده اند [۴۹].

نمونه	S600	S750	S900	S1200
میدان وادارندگی H _C (Oe)	747/4	187/5	٩٠	۲۴/۶
مغناطش باقیمانده M _r (emu/g)	۱۳/۷۲	۱۸/۵	۱۹/۳	۴/۷

جدول ۵-۳: میدان وادارندگی و مغناطش باقیمانده نانوذرات La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ کلوخه شده در دماهای مختلف.

به منظور بررسی امکان وجود رفتار ابرپارامغناطیسی و یا رفتار ابر شیشه ی اسپینی در نانوذرات نمونه های S600 و S750، مغناطش آنها بر حسب میدان مغناطیسی و در دمای ۳۰۰ کلوین اندازه گیری شد.

دو شرط مهم برای اثبات رفتارابرپارامغناطیسی در یک نمونه عبارتند از [۱۱]:

الف) در بالای دمای قفل شدگی، منحنی مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی هیچ پسماندی نشان ندهد.

ب) منحنی های $M \ / M_s$ بر حسب $H \ / T$ در هر دمایی، بر هم منطبق شوند.

شکل ۵–۱۵ منحنی مغناطش نمونه های 5600 و S750 را بر حسب میدان و در دمای ۳۰۰ کلوین نشان می دهد. از شکل دیده می شود که منحنی ها هیچ پسماندی را نشان نمی دهند. بنابراین می توان استدلال کرد که نانوذرات منگنایت LSMO (نمونه های 5000 و S750)در دمای اتاق احتمالاً رفتار ابرپارامغناطیسی از خود نشان می دهند. به منظور مطالعه ی بیشتر و دقیق تر، پذیرفتاری مغناطیسی متناوب نمونه ی S600 در فرکانس های مختلف اندازه گیری شده است که در بخش مربوط به پذیرفتاری مغناطیسی نمونه ها مورد بررسی قرار می گیرد.



شکل ۵-۱۵: منحنی های مغناطش نمونه های ۵600 و ۵750 بر حسب میدان مغناطیسی در دمای ۳۰۰ کلوین.

Lao.8Sro.2MnO3 پذیرفتاری مغناطیسی ac در نانوذرات منگنایت Lao.8Sro.2MnO3

پذیرفتاری مغناطیسی ac یکی از روش های استاندارد برای بررسی خواص دینامیکی مواد مغناطیسی است. با این تکنیک می توان نوع فاز مغناطیسی مانند فرومغناطیس، پاد فرومغناطیس، پارامغناطیس، ابرپارامغناطیس و شیشه اسپینی را بررسی کرد. در مواد ابرپارامغناطیس، شیشه اسپینی و ابرشیشه اسپینی می توان تغییرات دمای بلوکه شدن و یا دمای یخ زدن را با فرکانس و میدان اعمالی با اندازه گیری پذیرفتاری مغناطیسی مشاهده کرد[۲۵،۳۱،۳۳]. از اندازه گیری پذیرفتاری همچنای برای تمایز بین سیستم های ابرپارامغناطیس و ابرشیشه اسپینی نیز استفاده می شود[۲۵،۳۱،۳۳].

در شکل ۵–۱۶ قسمت های حقیقی (χ) و موهومی (χ) پذیرفتاری مغناطیسی متناوب نمونه ها که در میدان مغناطیسی ۸۰۰۸/m با فرکانس اعمالی ۳۳۳/۳Hz و بر حسب دما اندازه گیری شده اند نشان داده شده است. از این شکل دیده می شود که با کاهش دمای کلوخه سازی و به تبع آن کاهش اندازه ذرات، دمای گذار و مغناطش نمونه ها، کاهش یافته است.

رفتار مشاهده شده در پذیرفتاری ac نمونه ها مشابه نتایج حاصل از اندازه گیری های مغناطش dc است. با کاهش اندازه ذرات سهم عوامل سطحی در رفتار مغناطیسی ذرات افزایش یافته و باعث کهش مغناطش آنها می شود. همچنین عوامل سطحی در نانو ذرات باعث می شوند که اسپین ها در دماهای پایین تری به نظم برسند و بنابراین با کاهش اندازه ذرات، دمای گذار پارامغناطیس - فرومغناطیس کاهش می یابد. همانطور که از شکل۵-۱۶ مشاهده می شود گذار پهن مشاهده شده در نانوذرات نمونه 5600، که به علت برهم کنش های بین نانو ذرات و عدم توزیع یکنواختی در اندازه و شکل آنها می باشد، به یک گذار تند در نمونه 2000 تبدیل شده است. رفتار مغناطیسی نمونه 2100 همانند نمونه های کپه ای می باشد[۵۰].



شکل ۵-۱۶ : منحنی های پذیرفتاری مغناطیسی متناوب نمونه های5003، 5750، 5900 و S1200 بر حسب دما،(الف) قسمت حقیقی، (ب) قسمت موهومی.

به منظور بررسی دقیق تر رفتار مغناطیسی نمونه S600، پذیرفتاری مغناطیسی آن بر حسب دما و در فرکانس های مختلف اندازه گیری شده است. از شکل ۵–۱۷ دیـده مـی شـود کـه تغییـر در فرکـانس اعمالی باعث تغییر در پذیرفتاری مغناطیسی نمونه می شود.





شکل ۵–۱۷: منحنی های پذیرفتاری مغناطیسی متناوب نمونه ی5600، بر حسب دما و در فرکانسهای مختلف، (الف) قسمت حقیقی، (ب) قسمت موهومی.

در واقع قسمت حقیقی پذیرفتاری با افزایش فرکانس اعمالی کاهش یافته است، درحالیکه قسمت موهومی آن با افزایش فرکانس اعمالی یک رفتار افزایشی نشان می دهد. به دلیل اینکه گذار صورت گرفته بسیار پهن است، تشخیص تغییرات دمای قله با فرکانس اعمالی از نمودار قسمت حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی مشکل است. اما از نمودار قسمت موهومی پذیرفتاری دیده می شود که دمای قله ی مشاهده شده، با افزایش فرکانس اعمالی به سمت دماهای بالاتر جابجا شده است. مشاهدات ذکر شده در بالا از ویژگی های مواد با رفتار ابرپارامغناطیسی یا ابرشیشه اسپینی می باشد. دمایی که درآن پذیرفتاری بیشترین مقدار را دارد (دمای قله)، به دمای بلوکه شدن(مواد ابر پارامغناطیس)یا دمای یخ زدگی(مواد ابراسپین شیشه ای)مشهور است[۶،۲۵،۴۵].

در دمای بلوکه شدن انرژی گرمایی با انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی مساوی است. در دماهای پایین تر از دمای بلوکه شدن،TB، انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی غالب بوده و جهت مغناطش برای ذرات مغناطیسی تک حوزه ای، در یک راستای ثابت (محور آسان)، به طور ثابت قرار می گیرد. در دماهای بالاتر از دمای بلوکه شدن، انرژی گرمایی،KBT، بیشتر از انرژی ناهمسانگردی است و جهت مغناطش ذرات بـه صورت کاتوره ای می تواند در بین دو جهت در راستای آسان نوسان کند. در این حالت سیستم نـانوذرات مغناطیسی در حالت ابرپارامغناطیس قرار دارد. حالت ابرپارامغناطیس مربـوط بـه آنسـامبلی از نـانوذرات مغناطیسی است که ذرات آن به صورت تک حوزه مغناطیسی باشند. در این حالت سیستم نـانوذرات مغناطیسی است که ذرات آن به صورت تک حوزه مغناطیسی باشند. در این حالت که در دمای پایین تر از دمای کوری رخ می دهد، هر کدام از ذرات مغناطیسی دارای نظم مغناطیسی(مانند فرومغناطیس) هستند. اما کل سیستم ساخته شده از آنها دارای مغناطیسی دارای نظم مغناطیسی(مانند فرومغناطیس) هستند. معناطیسی، نـانوذرات مغناطیسی قرار دارد. گشتاور دوقطبی یـک نـانوذره مغناطیسی در سیستم به حبارت دیگر مغناطیسی، نـانوذرات مغناطیسی قرار دارد. گشتاور دوقطبی یـک نـانوذره مغناطیسی در سیستم برسی م برای نانوذرات مغناطیسی غیر برهم کنشی، وابستگی فرکانسی دمای بلوکه شدن با مدل نیل- برون داده می شود؛ (رابطه ۳-۱۳ فصل سوم).

اگر تغییرات فرکانسی دمای بلوکه شدن با مدل نیل- برون برازش داده شود و مقادیر قابل قبول فیزیکی برای $\tau_0 = E_a$ منتی است. برای فیزیکی برای برای $\tau_0 = E_a$ در بازش دهنده ی رفتار ابرپارامغناطیسی غیر برهم کنشی است. برای سیستم های ابر پارامغناطیس τ_0 در بازه $\tau_0^{-9} > 10^{-13}$ قرار دارد[۲۵،۲۷]. منحنی برازش یافته سیستم های ابر پارامغناطیس τ_0 در بازه موهومی پذیرفتاری در دمای قفل شدگی با رابطه نیل- برون در شکل ۵–۱۸ نشان داده شده است.



شکل ۵–۱۸: منحنی برازش یافته داده های تجربی نمونه 5600 بدست آمده از پذیرفتاری مغناطیسی با رابطه نیل– برون.

از برازش داده ها با مدل نیل– برون، مقدار غیر فیزیکی $r_0^{-70} \times 5 \approx \tau_0$ بدست می آید. این مقدار از مقادیر گزارش شده برای سیستم های ابرپارامغناطیس غیر برهمکنشی خیلی کوچکتر است. بنابراین در بین نانو ذرات نمونه S600 برهمکنش وجود دارد.

برای نانوذرات مغناطیسی برهمکنشی، بستگی دمای بلوکه شدن به فرکانس اعمالی توسط رابطه وگل- فولچر بیان می شود؛ (رابطه ۳-۱۴ فصل سوم).

از برازش داده های تجربی با رابطـه وگـل- فـولچر(بـرازش خطـی منحنـی Ln(f) بـر حسـب
$$\frac{1}{T-T_0}$$
)،
مقادیر $T_0 = 202K$ های تجربی با رابطـه وگـل- فـولچر(بـرازش خطـی منحنـی (f) بـر حسـب $T_0 = \frac{1}{T-T_0}$ مقادیر $T_0 = 202K$ مقادیر $T_0 = 2.78 \times 10^{13} s$.
آمده با مدل وگل- فولچر نشان دهنده ی این واقعیت است که پدیده ای که در T_B اتفاق می افتد مربـوط
به بلوکه شدن آنسامبلی از نانوذرات مغناطیسی نمونه S600 است. شکل ۵–۱۹ منحنی برازش یافتـه داده
های تجربی با رابطه وگل- فولچر را نشان می دهد.



شکل ۵-۱۹: منحنی برازش یافته داده های تجربی نمونه 5600 بدست آمده از پذیرفتاری مغناطیسی با رابطه وگل- فولچر.

با توجه به جابجایی فرکانسی دماهای بلوکه شدن و یخ زدن، برای دسته بندی سیستم های ابر پارامغناطیس و ابر شیشه اسپینی از دو پارامتر C1 و C2 استفاده می شود. این پارامترها به صورت زیر تعریف می شوند[۲۵،۲۹،۳۰،۳۳]:

$$C_1 = \frac{\Delta T_f}{T_f \Delta(\log_{10} f)} \tag{(\Delta-\Delta)}$$

$$C_2 = \frac{T_f - T_0}{T_f} \tag{F-\Delta}$$

که Δf_f تغییرات دمای بلوکه شدن یا یخ زدن در بازه ی فرکانسی مورد اندازه گیری ($\log_{10} f)$ و Δf_f دمای بلوکه شدن یا یخ زدن میانگین در بازه ی فرکانسی مورد استفاده است. همچنین To یک دمای مشخصه است که از مدل وگل – فولچر بدست می آید[۲۵،۲۹،۳۰،۳۳]. مقادیر به دست آمده برای دو پارامتر ذکر شده برای نمونه S600 عبارتند از: $1 \cdot 1 \cdot 1 = C_2$ و $1 \cdot 1 \cdot c_2$. با توجه به محدوده های ذکر شده برای این دو پارامتر در فصل سوم، مقادیر به دست آمده برای C1 و C2 نشان دهنده ی وجود برهمکنش های دو قطبی – دوقطبی در حد متوسط تا قوی در بین نانوذرات نمونه S600 می باشند.

برای بررسی امکان وجود رفتار ابرشیشه اسپینی، از مدل بحرانی کند کردن آرام استفاده می کنیم. در این مدل وابستگی دمای بلوکه شدن به فرکانس اعمالی توسط رابطه ۳–۱۷ فصل سوم داده می شود. همانطور که در شکل ۵–۲۰ نشان داده شده است، منحنی $Iog_{10}f$ بر حسب لگاریتم دمای کاهش یافته، $\frac{T - T_s}{T_g}$, به صورت خطی برازش یافته است. از برازش خطی مقادیر T = 8.9، T = 8.9, $T_g = 228K$ یافته، $\frac{T - T_s}{T_g}$, به صورت خطی برازش یافته است. از برازش خطی مقادیر T = 100 بر حسب لگاریتم دمای کاهش محدوده ی ۲۱–۸ و $\tau_0 = 10$ -۱۰ قرار دارد. مشاهده می شود که نتایج بدست آمده از برازش داده های تجربی، با مدل بحرانی کند کردن آرام در توافق خوبی است.



شکل ۵-۲۰: برازش خطی منحنی $\log_{10} f$ بر حسب $\log(T/T_g-1)$ در نمونه S600.

مقادیر به دست آمده از برازش داده های تجربی با مدل های نیل- برون، و گل- فولچر و مدل بحرانی کندکردن آرام، وجود هر دو پدیده ی ابرپارامغناطیس و ابرشیشه اسپینی را در نانوذرات نمونه S600 نشان می دهد. نتایج مشابهی در مرجع[۳۸] گزارش شده است. می توان اینگونه توضیح داد که نانوذرات در دماهای بالای دمای قفل شدگی(و پایین دمای کوری)، دارای رفتار ابرپارامغناطیسی هستند. با کاهش دما، در دماهای پایین تر از دمای قفل شدگی اسپین های نانوذرات به طور جمعی و به صورت کاتوره ای یخ می زنند. بنابراین نانوذرات در دماهای پایین تر از دمای قفل شدگی دارای رفتار ابرپارامغناطیسی ه اسپینی هستند. رفتار ابر شیشه اسپینی در دماهای پایین را همچنین می توان از محکآ مغناطش در دماهای خیلی پایین تر از دمای قفل شدگی مشاهده کرد. با توجه به شکل ۵–۲۱ می توان دید که مغناطش در گزارش شده است [۲۸،۳۰،۳۵].



شکل ۵-۲۱: قسمتی از منحنی مغناطش FC نمونه S600 در دماهای پایین.

4-4 خواص الكتريكي نانوذرات منگنايت Lao.8Sro.2MnO3

به منظور بررسی خواص الکتریکی نانوذرات Lao.8Sro.2MnO3، مقاومت الکتریکی نمونه ها برحسب دما و در غیاب میدان مغناطیسی، به روش چهار نقطه ای اندازه گیری شده است. در شکل ۵–۲۲ تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی نمونه های S600، S750، S900 و S1200 بر حسب دما نشان داده شده است. از شکل دیده می شود که با کاهش دما، نمونه ها یک گذار فاز الکتریکی(عایق- فلـز) نشـان مـی دهنـد. همچنین با کاهش اندازه ذرات دمای گذار عایق- فلز (السT) به سمت دماهای پایین تـر جابجا شـده و مقاومت نمونه ها افزایش یافته است. دمـای گذار عایق- فلـز بـرای نمونـه هـای S900، S750، S900 و S1200 به ترتیب S600، S750، S600 و معایر بـدست آمده برای دمای گذار مقاومت نمونه ها افزایش یافته است. دمـای گذار عایق- فلـز بـرای نمونـه هـای S600، S750، S000 و مقاومت نمونه ها افزایش یافته است. دمـای گذار عایق- فلـز بـرای نمونـه هـای S600 م دمای گذار معایر در دار معای S1200 و S1200 و S1200 و S1200 مقاومت نمونه ها افزایش یافته است. دمـای گذار عایق- فلـز بـرای نمونـه هـای S600 م دار دمـای گذار مالکتریکی نمونه ها به طور قابل ملاحظه ای از دمای گذار مغناطیسی(دمـای کـوری) آن هـا کمتـر می باشد. عوامل مختلفی باعث می شود تا دمای گذار فاز عایق- فلز بر دمای کوری منطبق نباشد و این گذار در دمای پایین تری نسبت به دمای کوری رخ دهد. از جمله این عوامل می توان به اثرات مرزدانه ها و یا ناخالصی های بین دانه ای (هنگامی که جابجایی دما چشمگیر باشد) اشاره کرد. در مرزدانه ها به دلیل کامل نبودن ساختار بلوری، حتی در فاز فرومغناطیس، بی نظمی اسپینی وجود دارد. به همین دلیل در مرزدانه ها پولارون ها نمی توانند وظیفه ترابرد را انجام دهند و هنگامی که دما پایین آورده می شود، بی نظمی اسپینی کاهش می یابد و پولارون ها می توانند وظیفه خود را به درستی انجام دهند. به همین خاطر گذار عایق– فلز در دماهای پایین تری رخ می دهد.



شكل ۵-۲۲: نمودارهای مقاومت ویژه الكتریكی نمونه های 5000، 5750، 5900 و 51200 بر حسب دما.

همانطوریکه اشاره شد وجود ناحیه ی فرومغناطیس عایق را می توان به عوامل سطحی و پراکندگی اسپینی در دماهای بالا نسبت داد که موجب عدم تونل زنی اسپینی در این دماها و در نتیجه رفتار عایقی در نمونه ها می شود. افزایش مقاومت نمونه ها نیز با توجه به آثار سطحی و مرزدانه ای توضیح داده می شود. در واقع با کاهش اندازه ذرات نسبت سطح به حجم افزایش یافته و در نتیجه تعداد مرزدانه ها زیاد می شود. در نواحی مرزدانه ای پیوندهای Mn-O-Mn که نقش مهمی در ترابرد الکتریکی دارند، شکسته شده و در نتیجه مکانیزم های تبادل دوگانه به خوبی انجام نمی شود. از طرفی ترازهای انرژی یون های Mn واقع در نواحی مرزدانه ای با ترازهای انرژی یون های Mn درون ذرات(هسته) متفاوت است و الکترون های ge نزدیک سطح همانند الکترون های جایگزیده رفتار می کنند و سطح بین دانه ها عایق می شود[۴۹]. بنابراین مرزدانه ها مانند سدهای پتانسیل عمل کرده و مقاومت الکتریکی را افزایش می دهند. در شکل ۵-۲۳ تغیرات مقاومت ویژه الکتریکی نمونه S450(نمونه کلوخه سازی شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد) بر حسب دما نیز تاییدی بر این موضوع می باشد.



شکل ۵-۲۳: مقاومت الکتریکی نمونه کلوخه سازی شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد بر حسب دما. همانطوریکه از شکل ۵-۲۳ دیده می شود با کاهش دما مقاومت ویژه به شدت افزایش یافته است و گذار فاز الکتریکی عایق– فلز مشاهده نمی شود. در واقع رفتار الکتریکی نمونه ها مشابه رفتار نمونه های عایقی می باشد. در این نمونه ها اندازه ذرات به گونه ای است که آثار سطحی و مرزدانه ای کاملاً غالب بوده و

هیچگونه ترابرد الکتریکی (اعم از تبادل دوگانه و تونل زنی اسپینی) حتی در دماهای پایین اتفاق نمی افتد. رفتار مشابهی برای نانوذرات منگنایت La_{0.8}Ca_{0.2}MnO3 با اندازه ذرات ۱۸nm گزارش شده است[۶].

در ادامه داده های تجربی بدست آمده از اندازه گیری مقاومت الکتریکی، در ناحیه ی زیـر دمـای گـذار عايق- فلز، با مدل هاي نظري برازش شده و مناسب ترين مدل براي توصيف رفتار الكتريكي نمونه ها ارائه می شود.

4-4-1 بررسی رفتار نمونه ها در پایین دمای گذار عایق- فلز (T<T_{M-I})

مدل های نظری ارائه شده برای رفتار مقاومت ویژه الکتریکی منگنایت ها بر حسب دما، در ناحیه فلزی به قرار زیر می باشند [۴۰،۵۲،۵۳]:

$$\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2 \tag{Y-\Delta}$$

$$\rho = \rho_0 + \rho_{2.5} T^{2.5} \tag{A-\Delta}$$

$$\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} \tag{9-a}$$

که در این معادلات ho_0 مقاومت ویژه ناشی از پراکندگی از مرزدانه ها، دیواره های حوزه های مغناطیسی، ناخالصی ها و نواقص سطح ذرات می باشد [۲۵،۵۲]. $^{2} P_{2}T^{2}$ معرف مقاومت به علت یراکندگی الکترون – [الکترون[۴۰،۵۱،۵۲]، $\rho_{25}T^{2.5}$ نشان دهنده ی پراکندگی الکترون- مگنون در فاز فرومغناطیسی (۵۱،۵۲] و $\rho_{4.5}^{-1.5}$ معرف مقاومت ناشی از پراکندگی دو مگنونی است[۴۰،۵۲]. داده های تجربی در ناحیه ی $\rho_{4.5}^{-1.5}$ فلزی (T<T_{M-I}) با این روابط برازش شده و با توجه با مقدار بدست آمده برای ضریب همبستگی خطی (R²)، میزان انطباق آنها بررسی می شود.

شکل ۵-۲۴ منحنی مقاومت ویژه الکتریکی نمونه S600 بر حسب دما، در ناحیه فلزی و برازش آن ۹١

با روابط ۵–۷ تا ۵–۹ را نشان می دهد. با توجه به شکل و نتایج بدست آمده می توان نتیجه گرفت که این روابط برای برازش ناحیه T<T_{M-I} به طور کامل مناسب نمی باشند و نمی توانند معرف رفتار مقاومت ویژه در کل بازه دمایی باشند.



شکل ۵-۲۴: منحنی های مقاومت ویژه نمونه S600 بر حسب دما در ناحیه فلزی، برازش یافته با معادلات (الف) $ho =
ho_0 +
ho_2 T^2 +
ho^{4.5} T^{4.5}$ (ج) $ho =
ho_0 +
ho_2 T^{2.5}$ (ب) $ho =
ho_0 +
ho_2 T^2$

مقادیر بدست آمده برای ضریب همبستگی خطی (R²) از برازش داده های تجربی نمونه S600، با روابط . ۵-۷، ۵-۸ و ۵-۹ به ترتیب عبارتند از: ۰/۹۸۰۰۷، ۰/۹۶۸۴۵ و ۰/۹۸۶۸۲ .

آلتینتاز و همکاران وی برای برازش مقاومت ویژه نمونه های خود رابطه ای را بکار بردند که انحناء موجود در دماهای پایین منحنی مقاومت ویژه نیز در آن پیش بینی شده است[۵۳]. این رابطه عبارت

است از:

$$\rho_{FM} = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} + \rho_e T^{1/2} - \rho_s LnT + \rho_p T^5$$
(1.- Δ)

که در آن ρ_0 مقاومت باقیمانده، ² P_2^2 مربوط به پراکندگی مگنون منفرد، ^{4.5} $P_{4.5}^{4.5}$ معرف مقاومت ناشی از پراکندگی دو مگنونی، ^{1/2} P_e^{T} مربوط به برهم کنش های الکترون– الکترون، T معرف مقاومت ناشی به اسپین شبه کوندو¹ و P_e^{T} مربوط به برهم کنش های الکترون– فونون را توصیف می کند. در شکل ۵–۲۵ برازش منحنی مقاومت ویژه الکتریکی نمونه S600 (در ناحیه T-۲۰) با معادله ۵–۱۰ نشان داده شده است. همانگونه که از شکل ۵–۲۵ و نتایج حاصل از برازش (۲۹۹۹۹۶) با معادله ۵–۱۰ دیده می شود، داده های تجربی سازگاری خوبی با رابطه ۵–۱۰ دارند. در واقع رفتار الکتریکی نمونه در بازه دمایی T-T_{M-1} به خوبی توسط رابطه ۵–۱۰ توصیف می شود.



شکل۵–۵۲: منحنی مقاومت ویژه نمونه S600 بر حسب دما در ناحیه فلزی، برازش یافته با شکل۵– $\rho_{FM} = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} + \rho_e T^{1/2} - \rho_s LnT + \rho_p T^5$ رابطه

[\] Kondo-like spin

برازش منحنی های مقاومت ویژه الکتریکی نمونه های S750، S900 و S1200 با رابطه های ۵-۷ تـا ۵-۹ در کل ناحیه فلزی نیز نتایج مطلوبی نشان نمی دهد. شکل های ۵-۲۶، ۵-۲۷، و ۵-۲۸ و مقادیر بدست آمده برای ضریب همبستگی خطی تایید کننده این موضوع می باشد.(نتایج برازش با معادلـه ۵-۹ نشـان می دهد که برازش به جز در ناحیه های دمایی خیلی پایین و نزدیک به دمای گذار، نسبتاً مناسـب اسـت ولی این مدل برای کل ناحیه فلزی مناسب نمی باشد.)



شکل ۵-۲۶: منحنی مقاومت ویژه نمونه S750 بر حسب دما در ناحیه فلزی، برازش یافته با معادلات (الف) $ho =
ho_0 +
ho_2 T^2 +
ho^{4.5} T^{4.5}$ (ج) $ho =
ho_0 +
ho_2 T^{2.5}$ (ب) $ho =
ho_0 +
ho_2 T^{2.5}$ (ب)


شکل ۵-۲۷: منحنی مقاومت ویژه نمونه S900 بر حسب دما در ناحیه فلزی، برازش یافته با معادلات (الف) ۲۷-۵ منحنی مقاومت ویژه نمونه $\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho^{4.5} T^{4.5}$ (ج) $\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho^{4.5} T^{4.5}$ (الف)



شکل ۵-۲۸: منحنی مقاومت ویژه نمونه S1200 بر حسب دما در ناحیه فلزی، برازش یافته با معادلات

.
$$\rho = \rho_0 + \rho_{2.5}T^{2.5}$$
 (ب) ، $\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2$ (الف)



ادامه شکل۵-۲۸: (ج) منحنی مقاومت ویژه نمونه S1200 بر حسب دما در ناحیه فلزی، برازش یافته با معادله $ho=
ho_0+
ho_2T^2+
ho^{4.5}T^{4.5}$

در شکل های ۵–۲۹، ۵–۳۰ و ۵–۳۱ برازش مقاومت ویژه الکتریکی نمونه های S750، S900 و S1200 در ناحیه فلزی (T<TM-I) با رابطه ۵–۱۰ نشان داده شده است. انطباق خوب داده های تجربی با معادلـه ۵– ۱۰ بیان کننده ی توصیف رفتار الکتریکی نمونه ها در این ناحیه، توسط رابطه ۵–۱۰ مـی باشـد. ضریب همبستگی خطی و تمام ضرایب بدست آمده از برازش منحنی های مقاومت ویژه نمونه ها در جـدول ۵–۴ آورده شده اند.



شكل ۵-۲۹: منحنى مقاومت ويژه نمونه S750 بر حسب دما در ناحيه فلزى، برازش يافته با شكل ۵-۲۹. منحنى مقاومت ويژه نمونه $\rho_{FM} = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} + \rho_e T^{1/2} - \rho_s LnT + \rho_p T^5$ رابطه د



شکل ۵–۳۰: منحنی مقاومت ویژه نمونه S900 بر حسب دما در ناحیه فلزی، برازش یافته با شکل ۵–۲۰. منحنی مقاومت و شمونه $\rho_{FM} = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} + \rho_e T^{1/2} - \rho_s LnT + \rho_p T^5$ رابطه رابطه د



شکل ۵–۳۱: منحنی مقاومت ویژه نمونه S1200 بر حسب دما در ناحیه فلزی، برازش یافته با شکل ۵–۳۱: منحنی مقاومت ویژه نمونه $\rho_{FM} = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} + \rho_e T^{1/2} - \rho_s LnT + \rho_p T^5$ رابطه د

جدول ۵-۴: ضریب همبستگی خطی و ضرایب استفاده شده برای برازش منحنی مقاومت ویژه نمونه های 500، 5750، S750

	<i>R</i> ²	$ \rho_0 $ (Ωcm)	$\rho_2 \times 10^{-7}$ ($\Omega cm / K^2$)	$\rho_{4.5} \times 10^{-12}$ ($\Omega cm / K^{4.5}$)	$ \rho_e $ $(\Omega cm / K^{1/2})$	$ ho_s$ (Ωcm)	$\rho_P \times 10^{-13}$ ($\Omega cm / K^5$)	Т _{м-1} (К)
S600	۰/ ۹۹۹ ۶	۷۰/۲۶	189	188. •	1/802	17/480	-18692	170
S750	•/٩٩٩٨٩	1/48	1.18	۶۴/۵۰	-•/14٣	-•/Y١٩	-111/840	۱۸۰
S900	•/٩٩٩٩١	•/١٣	V۶/۵۵	7/14	-•/• \ 	-•/•Y•	-٣/٩•١	77٣
S1200	•/٩٩٩٨۴	•/•٨	۲/۸۷	۲/۶۵	•/••۵	•/•17	-1/484	272

با توجه به مقادیر بدست آمده برای ضریب همبستگی خطی(جدول ۵–۴)، می توان گفت رابطه ۵– ۱۰ به خوبی رفتار الکتریکی نمونه ها را در زیر دمای عایق–فلز توصیف می کند. همچنین مقادیر بدست آمده برای ضرایب مختلف نشان دهنده ی کاهش (با در نظر نگرفتن علامت) ترم های پراکندگی مختلف با افزایش اندازه ذرات است. مقادیر ρ به خوبی نقش عوامل سطحی و مرزدانه ای را در خواص الکتریکی و مغناطیسی ذرات با اندازه های کوچک نشان می دهد. مقادیر بدست آمده برای ترم های ⁴⁵ و ⁵T بسیار ناچیز و نزدیک به مقادیر گزارش شده برای دیگر ترکیبات منگنایت ها هستند[۵۵-۵۹]. ایـن نکتـه نشانگر این است که منابع پراکندگی مربوط به این جملات که شامل پراکندگی دومگنونی و بـرهم کـنش الکترون– فونون می باشد سهم زیادی در رفتار مقاومت ویژه نمونه ها ندارد و به نظر می آید سـهم اصـلی ناشی از پراکندگی از مگنون منفرد، پراکندگی الکترون– الکترون و پراکندگی وابسته به اسپین شبه کنـدو می باشد. در واقع رفتار مقاومت ویژه الکتریکی بر حسب دما تحت تأثیر عوامل پراکندگی متعدد ذکر شده

نتيجه گيرى:

نانوذرات منگنایت LSMO با یک روش سریع، تمیز، ارزان و با بازده انـرژی بـالا بـر پایـه ی تـابش میکروموج توسط یک مایکروویو خانگی ساخته شدند. به منظور مطالعه ی تاثیر دمـا بـر خـواص فیزیکی نمونه ها، از جمله خواص ساختاری، پودر بدست آمده در دماهای مختلف بازپخت شد. مطالعـه ی الگـوی پراش پرتو ایکس نمونه ها توسط نرم افزار فول پروف بر پایه ی تحلیل ریتولد نشان داد که نمونه ها دارای ساختار لوزی وجه با گروه فضایی R-3C هستند. همچنین الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ها نشان داد کـه با افزایش دمای تکلیس، قله های پراش باریکتر شده و شدت آن ها افزایش یافته است. این نتیجـه بیانگر افزایش اندازه ذرات با افزایش دمای کلسینه کردن می باشد. آنالیز طیف FT-IR نمونه هـا، وجـود دو مـد کششی و خمشی را نشان می دهد که بیانگر تشکیل ساختار پروسکایتی منگنایـت LSMO و تاییـدی بـر نتایچ طیف XRD نمونه ها می باشد. تصاویر FE-SEM نشان می دهد که نانوذرات به طور تقریباً همگنی

مطالعه ویژگی های مغناطیسی نمونه ها توسط اندازه گیری های مغناطش dc و پذیرفتاری ac صورت گرفت. مطالعات نشان داد که خواص مغناطیسی نمونه ها وابستگی زیادی به اندازه ذرات دارد. دمای گذار پارامغناطیس – فرومغناطیس با کاهش اندازه ذرات پهن شده و به سمت دماهای پایین جابجا می شود. پهن شدگی و جابجایی دمای گذار به توزیع اندازه و شکل ذرات در آنسامبل نانو ذرات و همچنین به برهم کنش های بین ذره ای و برهم کنش های مغناطیسی بین ذره ای نسبت داده می شود. مطالعه مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی کاهش مغناطش اشباع را با کاهش اندازه ذرات نشان می دهد. مغناطش خودبخودی نمونه ها در دمای ۵ کلوین که از برازش خطی منحنی ²M بر حسب Mr از قسمت میدان های بزرگ به میدان اعمالی صفر بدست می آید نیز تائیدکننده کاهش مغناطش با کاهش اندازه ذرات می باشد. این رفتار نانوذرات توسط مدل هسته- پوسته توصیف می شود. ضخامت لایه ی مرده مغناطیسی برای نانوذرات با اندازه ی ۳۰ نانومتر حدود ۲/۸۴ نانومتر تخمین زده شد. بررسی رفتار دینامیکی نمونه های نانوذرات با اندازه گیری پذیرفتاری ac در فرکانس های اعمالی متفاوت و برازش نتایج تجربی با مدل های نظری نیل- برون، وگل- فولچر و مدل بحرانی کند کردن آرام، وجود برهمکنش متوسط تا قوی دوقطبی- دوقطبی را در بین ذرات نشان می دهد. نتایج بدست آمده از برازش داده های محوسی مراز ش داده های تعربی با مدل های نظری نیل- برون، وگل- فولچر و مدل بحرانی کند کردن آرام، وجود برهمکنش متوسط تا قوی دوقطبی- دوقطبی را در بین ذرات نشان می دهد. نتایج بدست آمده از برازش داده های تحربی با مدل های نظری زمان و محین رفتار مغناطش عربی با مدل های نظری دیر شده و همچنین رفتار مغناطش عربی در دماهای پین تر از دمای قفل شدگی، نشان می دهد که امکان رفتار ابرپارامغناطیس و ابرشیشه اسپینی در نمونه ها وجود دارد.

خواص الکتریکی نمونه ها توسط اندازه گیری مقاومت الکتریکی بر حسب دما مورد بررسی قرار گرفت. با کاهش اندازه ذرات مقاومت ویژه نمونه ها افزایش یافته و دمای گذار عایق – فلز به سمت دماهای پایین تر جابجا می شود. با توجه به اینکه با کاهش اندازه ذره نسبت سطح به حجم افزایش می یابد، افزایش مقاومت ویژه الکتریکی به عوامل سطحی و مرزدانه ای (لایه مرده مغناطیسی) نسبت داده می شود. برازش داده های تجربی در زیر دمای گذار عایق – فلز (ناحیه فلزی) با مدل های نظری نیز تاثیر عوامل سطحی و پراکندگی های ناشی از مرزدانه ها را بر مقاومت ویژه نمونه ها به خوبی نشان می دهد. [1]. J.B.Goodenouph,(1955)"Phys.Rev.", 100, pp. 564-573.

[٢]. C. Zener, (1950), "Phys.Rev.", 82, pp.403-405.

[r]. P.W.Anderson and Hasegawa,(1955)"Phys.Rev.", 100, pp.675-681.

[[¢]]. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen,

(1994)," **Science**", 264, pp.413.

[a]. Sujoy Roy, Igor Dubenko, Dossah D. Edorh, and Naushad Ali,(2004),"J. Appl. Phys", 96, pp.1202.

[*P*]. V. Markovich, I.Fita, A.Wisniewski, G.Jung, D. Mogilyansky, R. Puzniak, L. Titelman, and G. Gorodetsky, (2010), **PHYSICAL REVIEW B**, 81, pp.134440.

[^V]L.Ji,R.H.Sohn,G.C.Spalding,C.G.Lobb,and M.Tinkham,(1989)," **Phys.Rev.B**",40, pp.10936-10945.

[^]. C.Kittel., (1996) ,pp.441, "**Introduction to solid state physics**" John Wiley and Sons, Inc, New York.

[⁴]. Coey,J.M.D, (2010), "**Magnetism and Magnetic Materials**", Cambridge University Press.

[1.].Wailun.S, (2007), PhD. thesis, "Synthesis and characterization of magnetic

nanoparticles and nano-composites", Appl. Phys. depart, Hong kong polytechnic university.

[11]. Subhankar Bedanta and Wolfgang Kleemann, (2009)," J. Phys. D: Appl. Phys.", 42,013001.

[17] عمرع ، نبیونی غ ، (۱۳۸۱) "فیزیک حالت جامد " انتشارات دانشگاه اراک.

[^{\\vec{r}]}. B.D.Cullity, C.D.GRAHAM,(2009),pp.87-110"Introduction to magnetic materials", Second Editionted, John Wiley & Sons, New Jersey

[14]. Daggoto, E., Hotta, T. and Moreo. A,(2001),"Phys. Reports", 344, pp.1-153.

[^{\d]}]. J. M. D. Coey, M. Viret and S. von Molnar,(1999)," **Advances in Physics** ",48, No. 2, pp. 167 -293.

[19]. Tokura, y., Tomioka, Y., (1999), "J. Mag. Mag. Mater", 200, pp. 1-23.

مراجع

[1Y]. P. K Siwach, H. K Singh and O.N Srivastava,(2008)," J. Phys.: Condens. Matter", 40, pp.273201.

[[\]^]. Goodenough J B, (1966)," **Magnetism and the Chemical Bond**", Wiley–nterscience, New York.

[\9].Picket,W.E.,and Singh,D.J., (1996), "Phys. Rev. B", 53, pp.1146-1160.

[Y•] . J. Hemberger, A. Krimmel, T. Kurz, H.-A. Krug von Nidda, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin,

A. M. Balbashov, 3 and A. Loidl, (2002)," PHYSICAL REVIEW B", 66, 094410.

[۲۱]. اصلی بیکی ب، (۱۳۸۷)، پایان نامـه ارشـد: "سـاخت و مطالعـه خـواص سـاختاری، مغناطیسـی و الکتریکLao.8Sro.2Mn1-xTixO3 (0.075 × 0.075) "، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان.

[^{YY}]. Guimaraes, A.P., (2009)," **Principles of Nanomagnetism**", Berlin eidelberg, Springer-Verlag.

[۲۴]. احمدوند ح، (۱۳۸۹)، رساله دکتری: "ساخت و بررسی خواص مغناطیسی، الکتریکی و ساختاری منگنایت های P r_{1-x} Ag_xMnO₃ "، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان.

[^Y°]. Ali Rostamnejadi, Hadi Salamati, Parviz Kameli, (2011)," **J Supercond Nov Magn**" DOI 10.1007/s10948-011-1378-z

[77]. O'Handley R C,(2000)," **Modern Magnetic Materials: Principles and applications**",(Weinheim: Wiley-VCH).

[YY]. M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Varg as, and J. C. Denardin, (2008), "Journal of Nanoscience and Nanotechnology", 8, pp. 2836–2857.

[YA]. O. Petracic X. Chen, S. Bedanta, W. Kleemann, S. Sahoo, S. Cardoso, P.P. Freitas, (2006), "Journal of Magnetism and Magnetic Materials", 300, 192 – 197.

[٢٩]. B. Aslibeiki, P.Kameli, H.Salamati, M.Eshraghi, T.Tahmasebi, (2010)," Journal of Magnetism and Magnetic Materials", 322, 2929–2934.

 [r.]. Masatsugu Suzuki, Sharbani I. Fullem, and Itsuko S. Suzuki, Lingyan Wang and Chuan-Jian Zhong (2009)," PHYSICAL REVIEW B ", 79, 024418. [^m]. Dormann, J., Fiorani, D., Tronc, E., (1999)," J. Magn. Magn. Mater", 202, 251–267.

[**T**]. Dormann, J., Bessais, L., Fiorani, D., (1988)," J.Phys.C: Solid State Phys.",21,2015.

[٣٣]. J.L. Dormann, D. Fiorani, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F.D'Orazio,

L. Spinu, M. Nogue`s, H. Kachkachi, J.P. Jolivet, (1999)," J. Magn. Magn. Mater "203, 23-27.

[^{**}]. Jönsson, P.E.,(2004)" Adv. Chem. Phys.",128, 191–248.

[^{*}Δ].Parker,D.,Ladieu,F.,Vinsent,E.,Meriguet,G.,Dubois,E.,Dupois,V.and Perzynski.R.,(2005),"**J. Appl. Phys.**",9, p.10A502.

[٣۶]. Rui Ran, Duan Weng, Xiaodong Wu, Jun Fan, Liang Qing, (2007)," Catalysis Today" 126, 394–399.

[٣Y]. J. Prado-Gonjal, A´.M. Are´ valo-Lo´ pez, E. Mora´n,(2011)," Materials Research Bulletin",46, 222.230

[۳۸]. احسانی م ح، (۱۳۹۱)، رساله دکتری: " سنتز نانو منگنایت ها و بررسی خواص الکتریکی و مغناطیسی آنها "، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[٣٩]. B.M. Nagabhushana, R.P. Sreekanth Chakradhar, K.P. Ramesh, V. Prasad,

C. Shivakumara, G.T. Chandrappa, (2008), Physica B, 403, 3360-3364.

[*•]. Marwene Oumezzine, OctavioPen, ThierryGuizouarn, RonanLebullenger, Mohamed Oumezzine,(2012), **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**,324,2821–2828

[*1] . MAL´opez-Quintela, L E Hueso, J Rivas and F Rivadulla, (2003), "Nanotechnology ", 14, 212–219.

[⁴7]. P.A. Yadav, A.V.Deshmukh, K.P.Adhi, B.B.Kale, N.Basavaih, S.I.Patil, (2013)," Journal of Magnetism and Magnetic Materials", 328,86-90.

[۴۳]. M.H. Ehsani, P. Kameli, M.E. Ghazi, (2012), "Journal of Physics and Chemistry of Solids", 73, 744–750.

[ff]. Kebin Liyz, Rongsheng Chengy, Shouguo Wangy and Yuheng Zhangzy, (1998)," J. Phys.: Condens. Matter"., 10, 4315–4322.

[[¢]Δ]. R. N. Bhowmik, Asok Poddar, R. Ranganathan, and Chandan Mazumdar,(2009)," JOURNAL OF APPLIED PHYSICS",105, 113909

[^{*f*}*β*]. Shaobo Xi, Wenjian Lu, and Yuping Sun, (2012)," JOURNAL OF APPLIED PHYSICS ",111,063922.

[Y] J. Nogue's, V. Skumryev, J. Sort, S. Stoyanov, and D. Givord, (2006), "PHYSICAL REVIEW LETTERS ",97, 157203.

[[†]Λ]. Z.X. Tang, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, (1991), **Physical Review Letters,** 67, 3602–3605

[f9]. V. Dyakonov, A.S'lawska-Waniewska, N.Nedelko, E.Zubov, V.Mikhaylov,
 K.Piotrowski, A. Szytu", S.Baran, W.Bazela, Z.Kravchenko, P.Aleshkevich,
 A.Pashchenko, K.Dyakonov, V. Varyukhin, H.Szymczak, (2010), "Journal of Magnetism and Magnetic Materials", 322, 3072–3079.

[\[a]]. P. Kameli, H. Salamati, A. Aezami, (2008)," Journal of Alloys and Compounds " ,450,7-11.

[ar]. G. Venkataiah, D.C. Krishna, M. Vithal, S.S. Rao, S.V. Bhat, V. Prasad,

S.V. Subramanyam, P. Venugopal Reddy, (2005)," Physica B", 357, 370–379

[^Δ^r]. Y. Kalyana Lakshmi, G. Venkataiah, M. Vithal, P. Venugopal Reddy,(2008),"Physica B", 403, 3059–3066.

[or]. S.P. Altintas, A.Amira, A.Varilci, C.Terzioglu,(2012)," Journal of Magnetism and Magnetic Materials",324, 1331–1336.

[a^F] G. Lalitha, P.V. Reddy, (2010)," Journal of Alloys and Compounds", 494, 476.

[۵۵] G. Li, H.D. Zhou, S.J. Feng, X.J. Fan, X.G. Li, (2002)," **Journal of Applied Physics**" ,92, 1406.

Abstract

In this thesis, the structural, magnetic and electrical properties of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ nanomanganites have been studied. Nanoparticle were synthesized using cost and simple effective microwave radiation processes.

In order to form the pure crystalline phase and to study the sintering temperature effect on physical properties, the obtained powder were calcined at different temperatures. The structural investigation showed that all samples have a rhombohedral structure with R-3C space group.

The magnetic study of the samples using DC magnetization and AC susceptibility measurements, indicated that the magnetic phase transition becomes broad with decreasing of the particle size and the Curie temperature has been considerable shifted to the lower temperatures. Also reduction of magnetization was observed with decrease of the particle sizes. This behavior can be described by core-shell model and magnetic dead layer thickness estimated to be about 2.84nm for 30nm grain size sample.

Fitting the experimental data with Neel-Brown and Vogel-Fulcher models confirmed the existence of medium to strong interaction between the nanoparticels. Also, the obtained results show that the superparamagnetic interaction behavior is predictable at above the blocking temperature. The experimental data was fitted by critical slowing down model and the results suggested the existence of super-spin-glass behavior in our samples.

The electrical properties of the samples were studied by resistance measurements versus temperature and the effect of particle size on resistivity and metal-insulator transition were investigated. Also, the resistivity data in metalic region were fitted with exist theoretical models.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

Master of Science Thesis

Synthesis of Nanoparticles of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ Manganite by Microwave Irradiation Method and Investigation of Its Electrical and Magnetic Properties

By:

Jamshid Moradi

Supervisors:

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

Dr. Parviz Kameli

Advisor:

Dr. Mohammad Hossein Ehsani

February 2013