

## بررسی خواص مغناطیسی و ساختاری کامپوزیت $La_{0.78}Ba_{0.22}MnO_3/Ag_2O$

خواجه ساهوتی، مریم؛ عبدالحسینی سارسری، اسماعیل؛ احمدوند، حسین؛ سلامتی، هادی

ایران، اصفهان ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده فیزیک، گروه فیزیک ماده چگال

### چکیده

در این مقاله خواص الکتریکی و مغناطیسی کامپوزیت  $La_{0.78}Ba_{0.22}MnO_3/Ag_2O$  و نمونه خالص  $La_{0.78}Ba_{0.22}MnO_3$  مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا نمونه اصلی  $La_{0.78}Ba_{0.22}MnO_3$  به روش سل ژل ساخته شد. سپس به وسیله آلتروسونیک با  $Ag_2O$  کامپوزیت شد. الگوی پراش  $XRD$  نمونه ها نشان می دهد که هر دو فاز اصلی  $LBMO/Ag$  و  $LBMO$  تشکیل شده است. پذیرفتاری  $AC$  نشان می دهد که دمای گذار نمونه  $LBMO$  و نمونه کامپوزیت  $LBMO/Ag_2O$  به ترتیب  $299K$  و  $290K$  است. هر دو نمونه گذار عایق - رسانا را در دمای کمتر از گذار مغناطیسی  $T_C$  نشان می دهند. مغناطومت نمونه ها در حضور میدان مغناطیسی ۱ تسلا مورد مطالعه قرار گرفت.

## Investigation of structural and magnetic properties of $La_{0.78}Ba_{0.22}MnO_3/Ag_2O$ composite

Maryam, Khajeh Sahouti; Abdolhosseini Sarsari, Ismaeil ; Ahmadvand, Hossein ; Salamati, Hadi

Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan 84156-83111, Iran

### Abstract

In this paper the structural and magnetic properties of  $LBMO/Ag_2O$  composite and pure  $LBMO$  were investigated.  $LBMO/Ag_2O$  composite were prepared by using ultrasonic after preparing  $LBMO$  via sol-gel method. The  $XRD$  pattern reveals the main phase of composite consist of  $LBMO$  and  $Ag_2O$  without any impurity. The  $AC$  susceptibility measurement confirm the same Curie temperature for  $LBMO/Ag_2O$  composite and pure  $LBMO$ . The resistivity versus temperature of the composite and shows pure sample metal-insulator transition at  $290K$  and  $299K$ .

### مقدمه

حاکم بر آنها می شود و تنوع فازی بالایی در این دستگاه ها به وجود می آورد [۱]. از خصوصیات این ترکیبات گذارهای فاز متعدد و مشاهده خواص غیرعادی حول این گذارهاست. در این مواد پدیده ای تحت عنوان مغناطومت مقاومت بزرگ،  $CMR$ ، در نزدیکی دمای گذار آنها مشاهده می شود. کارهای تجربی زیادی بر روی ترکیبات  $CMR$  انجام شده است. با توجه به اینکه کامپوزیت منگنایت - نیمه رسانا روی خواص الکتریکی و مغناطیسی ترکیب اثر می گذارد، شناخت هرچه بیشتر این کامپوزیت ها لازم به نظر می رسد. پژوهش های زیادی برای بررسی اثر یون های غیر

منگنایت ها دسته ای از اکسیدهای منگنز با ساختار بلوری پروسکایتی یا لایه ای می باشند. این ترکیبات خواص جالبی از خود نشان می دهند که باعث ایجاد زمینه های کاربردی فراوانی در آنها شده است. در بررسی منگنایت ها باید عوامل زیادی را در نظر گرفت، زیرا هر یک از درجات آزادی سیستم مثل اوربیتال، شبکه و اسپین در ایجاد خواص مختلف در این سیستم ها دخیل هستند. برهم کنش های قوی بین درجات آزادی باعث پیچیدگی فیزیک

ساخت شرکت Lake-Shore مدل ۷۰۰۰ اندازگیری گردید. مغناطومقاومت نمونه ها در حضور میدان مغناطیسی ۱ تسلا مورد مطالعه قرار گرفت.

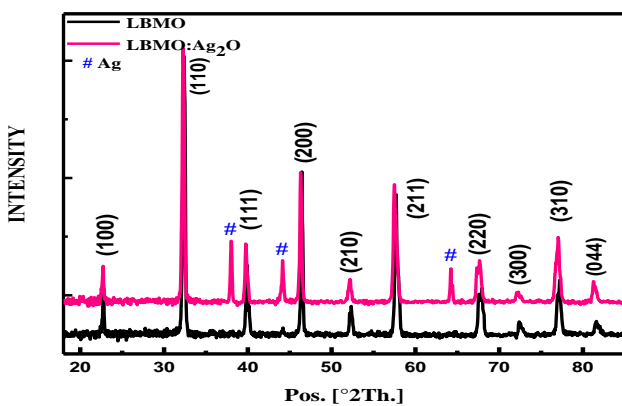
### نتایج و بحث

شکل ۱ طیف پراش پرتو ایکس منگنات LBMO و کامپوزیت  $\text{LBMO:Ag}_2\text{O}$  را نشان می‌دهد. نمونه اولیه تک فاز است و ساختار آن رومبهدرال و گروه فضایی آن  $R\bar{3}C$  است. برای نمونه کامپوزیت شده با نقره مشاهده می‌شود که ۳ قله ناخالصی در کنار فاز اصلی LBMO ظاهر شده است که مربوط به نقره فلزی است. در نمونه کامپوزیت دو فاز به طور هم‌زمان قرار دارند که فاز اصلی همچنان رومبهدرال است و فاز دوم، نقره، دارای ساختار مکعبی است و با کارت استاندارد ۱۰۹۸-۰۰۲-۰۰۰ مطابقت دارد.  $\text{Ag}_2\text{O}$  دمای تجزیه‌ی پایینی حدود  $300\text{K}$  دارد و در حین پخت به نقره فلزی تجزیه می‌شود [۵]. دمای ذوب نقره  $961^\circ\text{C}$  است. شعاع اتمی نقره  $144\text{pm}$ ، باریوم  $215\text{pm}$ ، لانتانیم  $187\text{pm}$  و اکسیژن  $60\text{pm}$  است. با توجه به ثابت ماندن پارامترهای شبکه فاز منگنات از تحلیل ریتولد به این نتیجه می‌رسیم که نقره حین پخت با ساختار شبکه واکنش نداده و جانشین نشده است. بنابراین روی سطح دانه‌های فاز اصلی و در مرز دانه‌ها قرار می‌گیرد. بنابراین ترکیب دوفازی را برای سیستم شاهد هستیم.

مغناطیسی ترکیب شده با منگنات ها در حال انجام است. در برخی گزارش‌ها با اضافه کردن یون غیرمغناطیسی به لایه‌های بس بلور باعث بهبود CMR و خواص میکرو ساختاری سطح لایه، مقدار اکسیژن نمونه و خواص الکتریکی و مغناطیسی منگنات شده است [۲]. همچنین گزارش شده که اضافه کردن ناخالصی غیرمغناطیسی یا آنتی فرو مغناطیس به یک فرومغناطیس باعث افزایش مغناطومقاومت در دمای اتاق می‌شود [۳]. این مشاهدات ما را ترغیب نمود تا اثر نقره غیرمغناطیسی به منگنات فرومغناطیس را مورد مطالعه قرار دهیم. در پژوهش‌های اخیر که در مورد اضافه کردن نقره به منگنات LCMO انجام شده است گزارش شده است که اضافه کردن نقره باعث بهبود رشد دانه‌ها و هدایت الکتریکی می‌شود [۴].

### ساخت و آزمایش‌ها

در این پژوهش برای ساخت کامپوزیت  $\text{La}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{MnO}_3:\text{Ag}_2\text{O}$  ابتدا ماده پایه (LBMO) به روش سل ژل تهیه شد. در نخستین مرحله مقادیر مورد نظر از نیترات منگنز، نیترات باریوم، نیترات لانتانیم با استوکیومتری مورد نظر در آب حل شده و با مقادیر مناسب از اتیلن گلیکول و اسید سیتریک مخلوط شد تا یک محلول شفاف به دست آید. سپس محلول حاصل توسط یک همزن مغناطیسی تا  $100^\circ\text{C}$  درجه همزده شد تا آب اضافی از محلول خارج شود و ژل تشکیل شود. ژل در دمای  $250^\circ\text{C}$  خشک شد و پس از تکلیس آن را به مدت ۸ ساعت در دمای  $900^\circ\text{C}$  در کوره بازپخت شد. برای کامپوزیت شدن نمونه با  $\text{Ag}_2\text{O}$  از دستگاه اولتراسونیک با قدرت ۷۰ وات و فرکانس  $20\text{kHz}$  استفاده شد. به این ترتیب که ۲۰ درصد جرمی پودر  $\text{Ag}_2\text{O}$  با پودر منگنات مورد نظر درون اتانول به مدت ۱/۵ ساعت اولتراسونیک شد. بعد از بخارشدن اتانول به مدت نیم ساعت آسیاب دستی شد و به مدت ۸ ساعت در دمای  $100^\circ\text{C}$  کلوخه سازی شد. پودر نمونه خالص LBMO همانند نمونه‌های کامپوزیت شده آلتروسونیک شد و سپس در کوره در دمای  $100^\circ\text{C}$  درجه قرار داده شد. مطالعه ی خواص ساختاری نمونه‌های ساخته شده توسط پراش اشعه ایکس (XRD) انجام شده است. پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها نیز توسط دستگاه پذیرفتاری سنج



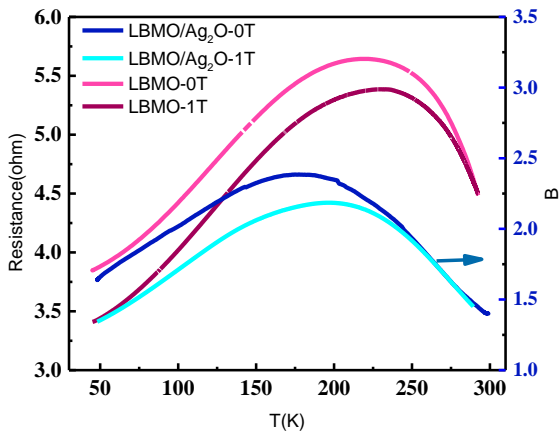
شکل ۱: طیف XRD نمونه LBMO و کامپوزیت  $\text{LBMO:Ag}_2\text{O}$

جدول ۱: مقایسه پارامترهای شبکه LBMO و فاز LBMO در کامپوزیت LBMO: Ag<sub>2</sub>O

	$a(A^\circ)$	$c(A^\circ)$	Space group
LBMO	۵/۵۵	۱۳/۵۱۰	R-3C
PHASE1(LBMO)	۵/۵۵	۱۳/۵۰۴	R-3C

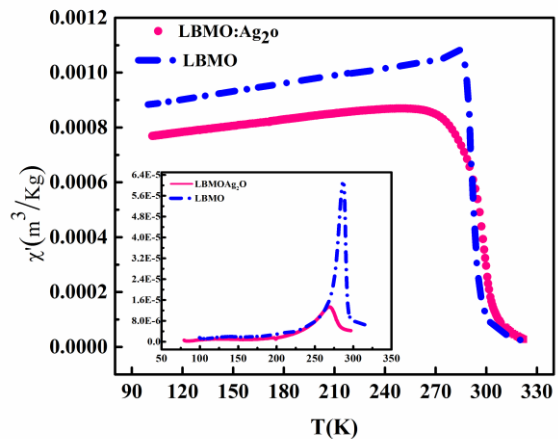
جدول ۱ نتایج حاصل از تحلیل ریتولد نمونه‌ها را نشان می‌دهد. فاز LBMO در هردو نمونه دارای ساختار رومبوهدرال و گروه فضای آن R $\bar{3}C$  است.

شکل ۳ نمودار مقاومت الکتریکی برحسب دما را در میدان ۰ و ۱ تسلا نشان می‌دهد. دمای گذار عایق فلز برای نمونه LBMO در میدان صفر و یک تسلا به ترتیب ۲۳۰K، ۲۱۸K است، در حالی که برای نمونه LBMO/Ag<sub>2</sub>O در میدان صفر و یک تسلا به ترتیب ۱۹۶K و ۱۸۹K است. در هر دو نمونه T<sub>c</sub> از T<sub>MI</sub> بزرگ‌تر است که به عبارتی این اختلاف در نمونه کامپوزیت شده بسیار بیشتر می‌باشد. در واقع اضافه کردن نقره باعث کاهش دمای گذار فاز عایق فلز شده است که به علت بی‌نظمی‌های موجود روی سطوح دانه‌هاست که با افزایش نقره این بی‌نظمی‌ها افزوده شده است.



شکل ۳: نمودار مقاومت الکتریکی نمونه‌های LBMO و LBMO: Ag<sub>2</sub>O برحسب دما را در میدان ۰ و ۱ تسلا

شکل ۲ مؤلفه حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی AC نمونه‌ها را برحسب دما در میدان ۴۰۰ A/m و بسامد ۳۳۳ Hz را نشان می‌دهد. در هردو نمونه گذار فاز فرومغناطیس به پارامغناطیس دیده می‌شود. برای نمونه LBMO خالص گذار فاز در دمای T<sub>c</sub> = ۲۹۱K مشاهده می‌شود. با اضافه کردن نقره به منگنیت LBMO دمای گذار آن T<sub>c</sub> = ۲۹۰K تغییر نکرده است. همچنین با توجه به ثابت ماندن پارامترهای شبکه فاز اول از تحلیل ریتولد به این نتیجه می‌رسیم که نقره در شبکه جانشین نشده است. در مراجع مختلفی گزارش شده که نقره فلزی در ساختار جاینشانی نمی‌شود بلکه روی مرز دانه‌های منگنیت قرار می‌گیرد [۷].



شکل ۲: پذیرفتاری حقیقی و شکل داخلی پذیرفتاری موهومی نمونه LBMO و LBMO: Ag<sub>2</sub>O

Ag<sub>2</sub>O در دمای ۳۰۰°C تجزیه می‌شود در حالی که دمای ذوب نقره ۹۶۱°C است. نقره به صورت فاز فلزی روی مرز دانه‌ها قرار می‌گیرد که باعث افزایش بی‌نظمی مغناطیسی خواهد شد و در نتیجه باعث کاهش دمای T<sub>MI</sub> خواهد شد.

کامپوزیت کردن Ag<sub>2</sub>O با منگنیت باعث کاهش شدید مقاومت الکتریکی نمونه و جابه‌جایی دمای گذار عایق فلز نسبت به نمونه اصلی می‌شود. همین‌طور در حضور میدان مغناطیسی کاهش مقاومت و جابه‌جایی دمای گذار به سمت دماهای بالاتر را در هردو نمونه شاهد هستیم. دو سازوکار برای انتقال حامل‌ها در ترکیبات بس‌بلور منگنیت‌ها وجود دارد که به موازات هم عمل می‌کند. اول رسانش داخل دانه‌ها که سازوکار آن مدل تبادل دوگانه است، دوم رسانش مرز دانه‌ها که با تونل زنی وابسته به اسپین

دانه کاهش می یابد و در نتیجه شرایط مناسبی برای تونل زنی الکترون ها از دانه ای به دانه دیگر و از طریق مرزدانه فراهم می شود. در نتیجه مقاومت الکتریکی کاهش و LMFR (مغناطومقاومت میدان پایین) ایجاد می شود. سپس با کاهش دما و کم شدن افت و خیزهای گرمایی اسپین ها، LMFR افزایش می یابد. به علاوه LMFR برای کامپوزیت بیشتر از نمونه خالص است. در واقع اضافه کردن نقره فلزی باعث بهبود ساختار مرزدانه-ها می شود و افزایش مغناطومقاومت را به همراه دارد.

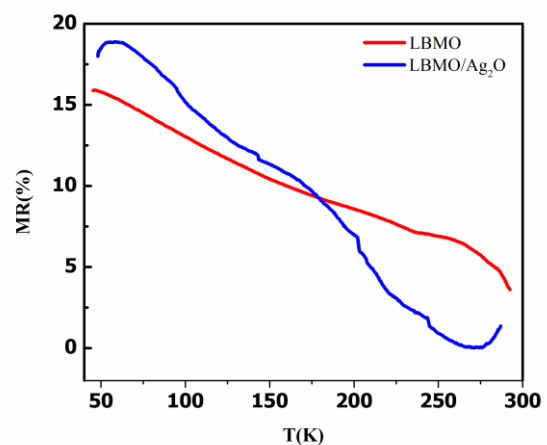
#### نتیجه گیری

افزودن فلز  $Ag_2O$  باعث کاهش شدید مقاومت الکتریکی نمونه و کاهش دمای گذار عایق- فرومغناطیسی می شود. همچنین افزایش مغناطومقاومت را در دماهای پایین برای هر دو نمونه شاهد هستیم.

#### مرجع ها

- [۱] Y. Tokura, "Colossal magnetoresistive oxides," 2000.
- [۲] N. Khare, U. Moharil, A. Gupta, H. Singh, and O. Srivastava, "Reduction in conduction noise of La-Ca-Mn-O polycrystalline films due to Ag addition," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, pp. 3532-3534, 2001.
- [۳] S. Gupta, R. Ranjit, C. Mitra, P. Raychaudhuri, and R. Pinto, "Enhanced room-temperature magnetoresistance in  $La_0.7Sr_0.3MnO_3$ -glass composites," *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 362-364, 2001.
- [۴] V. Awana, R. Tripathi, S. Balamurugan, H. Kishan, and E. Takayama-Muromachi, "Magneto-transport of high TCR (temperature coefficient of resistance)  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3:Ag$  polycrystalline composites," *Solid state communications*, vol. 140, pp. 410-415, 2006.
- [۵] X.-B. Yuan, Y.-H. Liu, C.-J. Wang, and L.-M. Mei, "Electrical properties and room temperature magnetoresistance of  $La_{0.67}(Ca_{0.65}Ba_{0.35})_{0.33}MnO_3/Ag_x$  composites," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, p. 3360, 2005.
- [۶] J. Li, Q. Huang, Z. Li, L. You, S. Xu, and C. Ong, "Enhanced magnetoresistance in Ag-doped granular  $La_2O_3/Sr_1O_3/MnO_3$  thin films prepared by dual-beam pulsed-laser deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, 2001.
- [۷] Q. Xu, R. Wang, and Z. Zhang, "Role of Ag in  $La_{1-x}Ag_xMnO_3$  manganite perovskite," *Physical Review B*, vol. 71, p. 092401, 2005.
- [۸] M. Hundley, M. Hawley, R. Heffner, Q. Jia, J. Neumeier, J. Tesmer, et al., "Transport-magnetism correlations in the ferromagnetic oxide  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ," *Applied physics letters*, vol. 67, pp. 860-862, 1995.
- [۹] A. Millis, P. Littlewood, and B. I. Shraiman, "Double exchange alone does not explain the resistivity of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ," *Physical Review Letters*, vol. 74, p. 5144, 1995.

توصیف می شود. برهم کنش تبادل دوگانه که اغلب برای توجیه رفتار رسانایی در منگنایت ها استفاده می شود به علت وجود بی نظمی بر اثر وجود نقره، در سطح دانه ضعیف تر عمل می کند. بنابراین با اعمال میدان خارجی یا به وسیله ایجاد یک کانال هدایتی بین دانه ها می توان مقاومت را کاهش داد. وجود نقره فلزی در بین دانه ها باعث افزایش هدایت الکتریکی می شود و مقاومت کل نمونه کاهش پیدا می کند (مجموع مقاومت دانه ها و مرز دانه ها). همچنین با اعمال میدان مغناطیسی اسپین ها راحت تر در راستای میدان مغناطیسی قرار می گیرند از این رو  $T_{MI}$  به سمت دماهای بالاتر جابه جا می شود.



شکل ۴: مغناطومقاومت نمونه LBM0: Ag<sub>2</sub>O و LBM0

شکل ۴ نمودار مغناطومقاومت نمونه های LBM0 و LBM0/Ag<sub>2</sub>O در حضور میدان ۱ تسلا را نشان می دهد. با کاهش دما رفته رفته مغناطومقاومت افزایش می یابد. مغناطومقاومت در دماهای پایین به علت تونل زنی بین دانه ها از طریق سدهای پتانسیل ناشی از مرز دانه هاست و این تونل زنی به قطبش اسپینی الکترون های رسانش بستگی دارد. مرزدانه ها دارای بی نظمی مغناطیسی موضعی هستند. در داخل یک حوزه الکترون های رسانش به راحتی از یون  $Mn^{+4}$  به  $Mn^{+3}$  جابه جا می شوند. هنگامی که به مرز دانه می رسند به خاطر بی نظمی موجود در مرزدانه و قطبش اسپینی الکترون های رسانش، مقاومت الکتریکی بزرگی ایجاد می کنند. با اعمال میدان مغناطیسی بسیاری از حوزه های مغناطیسی هم راستا می شود و بی نظمی مغناطیسی در مرز