

مطالعه تاثیر آلایش و اثر اندازه دانه‌ها بر خواص ساختاری، الکتریکی و مغناطومقاومت منگنایتها

محسن حکیمی^۱، پرویز کاملی^۱، هادی سلامتی^۱، مهین اشراقی^۲ و آزاده اعظمی^۱

۱. آزمایشگاه مغناطیس و ابررسانایی، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶، ایران

۲. گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور نجف آباد، نجف آباد، ۸۵۱۵۶۴۳۱۴۴، ایران

(دریافت مقاله: ۸۶/۹/۹؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۷/۲/۲۳)

چکیده

در این مقاله پس از معرفی منگنایتها، تاثیر اندازه دانه‌ها و آلایش را بر خواص ساختاری، الکتریکی و مغناطومقاومت ترکیب منگنایت $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) مورد بررسی قرار داده‌ایم. مشاهده می‌شود که با ریز شدن دانه‌ها مقدار مغناطومقاومت در میدانهای پایین (LFMR) افزایش می‌یابد، همچنین دیده می‌شود که مقدار LFMR به ازای میدانهای اعمال شده برای آلایشهای پایین، با افزایش میزان آلایش، افزایش پیدا می‌کند و برای آلایشهای بالاتر، با افزایش میزان آلایش کاهش می‌یابد. تونل‌زنی وابسته به اسپین و پراکندگی اسپینی در مرز دانه‌ها توجیهی است برای افزایش LFMR در آلایشهای پایین، در حالی که کاهش LFMR برای آلایشهای بالاتر می‌تواند ناشی از تضعیف پدیده تبادل دوگانه به دلیل جانشینی جزئی یونهای آلایشی به جای یون Mn باشد. ضخیم شدن بیش از حد مرز دانه‌ها نیز می‌تواند دلیل دیگری برای کاهش LFMR در آلایشهای بالاتر باشد.

واژه‌های کلیدی: منگنایتها، مقاومت مغناطیسی

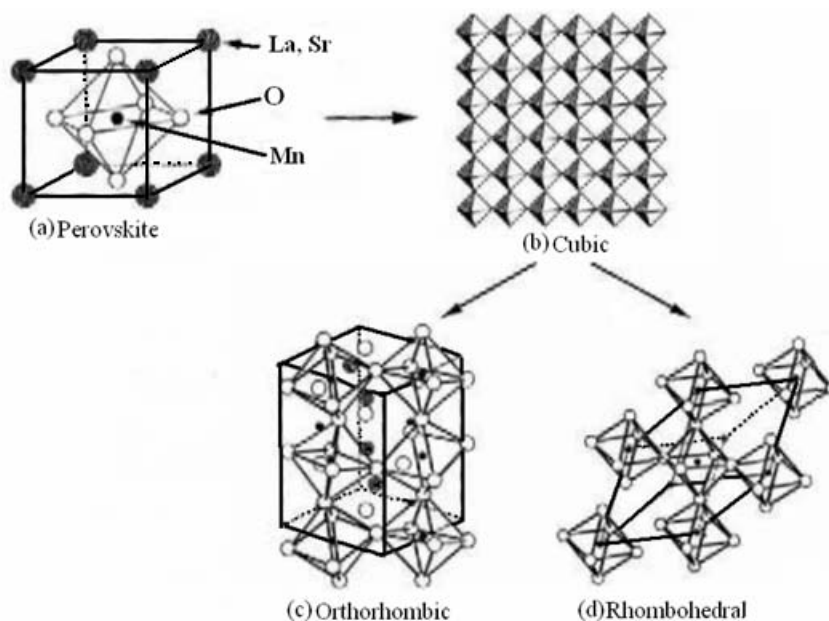
۱. مقدمه

منگنایتها دسته‌ای از اکسیدهای منگنز با ساختار پروسکایتی و یا لایه‌ای هستند که خواص بی‌نظیر و کاربردی زیادی از خود نشان می‌دهند. بررسی تجربی خواص الکتریکی و مغناطیسی تعدادی از این ترکیبات اولین بار در سال ۱۹۵۰ توسط جانکر و وون سانتن انجام شد [۱]. اولین مدل نظری مربوط به آنها که به مدل تبادل دوگانه مشهور است در سال ۱۹۵۱ توسط زنر ارائه شد [۲]. در سال ۱۹۹۴ با کشف پدیده CMR، مغناطومقاومت فوق العاده بزرگ، دور جدیدی از مطالعات نظری و تجربی بر روی این ترکیبات آغاز شد [۵]. در ضمن این مطالعات، خواص جالب توجه و کم‌نظیر دیگری نیز مشاهده شد. مدل‌های نظری مختلفی برای بررسی خواص منگنایتها ارائه شده است که تعدادی از آنها بر پایه مدل تبادل دوگانه هستند [۶ و ۷]. اگرچه

تمام مدل‌های ارائه شده تاکنون نتوانسته‌اند خواص مشاهده شده در منگنایتها را توجیه کنند، ولی عقیده بر این است که همگرایی خوبی بین مشاهدات تجربی و نتایج حاصل از نظریه‌های موجود برقرار است [۶].

پس از کشف پدیده CMR مطالعات نظری و تجربی منگنایتها اهمیت زیادی پیدا کرده است. این اهمیت به خاطر فیزیک غنی و کاربردهای فراوانی است که این ترکیبات دارند. خواص اصلی منگنایتها با عوامل زیادی مثل مقدار آلایش، شعاع یونی عناصر جایگزین شده، میدان مغناطیسی، فشار، ایزوتوپهای اکسیژن و غیر استوکیومتری بودن ترکیب تغییر می‌کند.

به‌طور کلی منگنایتها ترکیباتی هستند که برهم‌کنش قوی بین درجات آزادی آنها وجود دارد، این خاصیت باعث پیچیدگی فیزیکی آنها می‌شود. در نتیجه در بررسی منگنایتها باید عوامل



شکل ۱. (a,b) یک ساختار پروسکایت مکعبی، (c) ساختار راست گوشه و (d) ساختار لوزی وجه را نشان می‌دهد [۶].

ظرفیتی مانند La، Pr، Nd، Sm و B یک یا چند عنصر دو ظرفیتی مانند Sr، Ba، Ca و Pb و یا یک عنصر یک ظرفیتی مثل Na، K و Ag است [۵-۱]. یک ترکیب پروسکایت با فرمول شیمیایی $AMnO_3$ دارای ساختار مکعبی است. همان‌طور که در شکل (a-۱) دیده می‌شود، یون Mn توسط یک هشت‌وجهی که از اتمهای اکسیژن تشکیل شده، احاطه می‌شود. عناصر B با درصد آلیش x در ترکیب $AMnO_3$ در جایگاه A قرار می‌گیرند، میزان آلیش، یکی از مواردی است که باعث تغییر ساختار بلوری پروسکایتی از مکعبی به ساختارهای دیگر از جمله راست گوشه و لوزی وجه می‌شود، در شکل (c-۱ و d) تفاوت این دو ساختار با ساختار مکعبی نشان داده شده است.

از چرخش هشت‌وجهی MnO_6 حول محورهای $[001]$ ، $[111]$ و $[110]$ به ترتیب ساختارهای بلوری چارگوشی، لوزی وجه و راست گوشه از ساختار پروسکایتی مکعبی به دست می‌آیند.

بسیاری از منگنیتها از آلیش ترکیب $LaMnO_3$ به دست می‌آیند، در این ترکیب یونهای منگنز به صورت Mn^{3+} هستند و لایه آخر آنها دارای تبهگنی دوگانه است. با آلیش این ترکیب با مقدار x، تعداد یونهای Mn^{3+} به $1-x$ و تعداد یونهای Mn^{4+} در هر یاخته به x می‌رسد. اثر یان-تیلر مربوط به تبهگنی یونهای

زیادی را در نظر گرفت، زیرا هرکدام از درجات آزادی سیستم مانند بار، اربیتال، شبکه و اسپین به‌طور مؤثری در بروز خواص مختلف سیستم سهیم هستند، مطلب دیگر اینکه در بیشتر موارد باید این عوامل را با هم در نظر گرفت. برهم‌کنش قوی بین درجات آزادی باعث بوجود آمدن فازهای متنوعی در سیستم منگنیتها می‌شود. با تغییر مقدار همبستگی بین درجات آزادی، سیستم از یک فاز به فاز دیگر گذار می‌کند. در بعضی موارد چندین گذار فاز مختلف مثل گذار فازهای الکتریکی، مغناطیسی و بلوری با هم رخ می‌دهد.

ترکیبات منگنیتهای پروسکایتی دارای قابلیت‌های جالب توجهی است که منجر به کاربردهای فراوان آنها می‌شود. به طور مثال می‌توان به استفاده در حافظه‌های مغناطیسی، حسگر میدان مغناطیسی، حسگر فشار، هد مغناطیسی، استفاده از آنها به‌جای فریتهای نرم و جاذب امواج رادار اشاره کرد. برای آشنایی مقدماتی با منگنیتها، در ادامه برخی از ویژگیهای این ترکیبات ارائه می‌شود.

۱.۱. ساختار بلوری

فرمول شیمیایی منگنیتهای پروسکایتی به صورت $A_{1-x}B_xMnO_3$ می‌باشد که در آن A یک یا چند عنصر سه

بوده و اسپین کل آن $S = 3/2$ است. الکترونهاى لایه e_g یک پیوند قوی با الکترونهاى $2p$ اکسیژن دارند. الکترونهاى e_g می‌توانند نقش الکترونهاى رسانشی را بازی کنند، زمانی که در اربیتالهای e_g کمبود الکترون به وجود می‌آید، می‌توان گفت که در این اربیتالها حفره ایجاد شده و یون Mn^{3+} به Mn^{4+} تبدیل می‌شود. در مقابل، الکترونهاى تراز t_{2g} پیوند بسیار ضعیف‌تری با الکترونهاى اربیتال $2p$ اکسیژن دارند. اربیتالهای t_{2g} با شکافتگی تحت تأثیر میدان بلوری به یک پایداری می‌رسند به‌طوری که الکترونها در این اربیتالها کاملاً جایگزیده‌اند و اسپین کل آنها $S = 3/2$ است (قرارگیری الکترونها در این ترازها جفت‌شدگی قوی است که بین الکترونهاى رسانشی لایه e_g با اسپین $S = 1/2$ و الکترونهاى جایگزیده تراز t_{2g} با اسپین $S = 3/2$ وجود دارد، که این جفت‌شدگی هم به وسیله قانون هوند توجیه می‌شود.

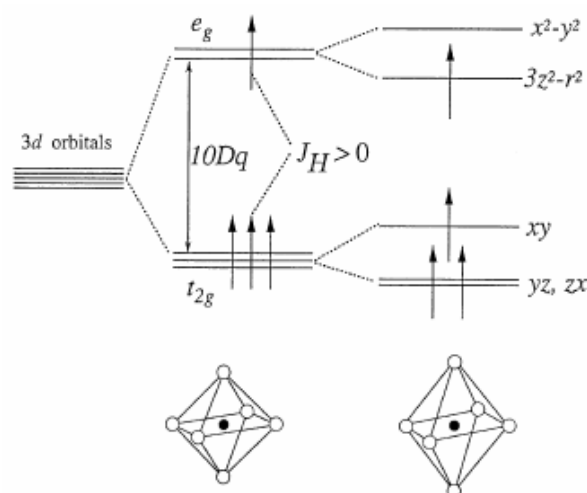
برهم‌کنش بین الکترونهاى لایه e_g و t_{2g} با جمله زیر که به جفت‌شدگی هوند معروف است، تقریب زده می‌شود:

$$H_{Hund} = -J_H \sum_i S_i \cdot S_i, \quad (1)$$

که در آن S_i اسپین الکترونهاى e_g و S_i اسپین الکترونهاى لایه t_{2g} یون منگنزی است که در جایگاه i قرار دارد. انرژی جفت‌شدگی J_H مثبت بوده و برای منگنیتها بین ۲ تا ۳ الکترون‌ولت است.

۳.۱. مدل تبادل دوگانه

مطالعات نظری منگنیتها در سالهای اولیه بر روی منشأ فاز فرومغناطیسی آنها متمرکز بود. در سال ۱۹۵۱ اولین بار زنر مدل تبادل دوگانه را برای توجیه فاز فرومغناطیسی ارائه کرد [۹]. مدل ارائه شده توسط زنر بیشتر جنبه کیفی داشت. او فاز فرومغناطیسی را ناشی از جفت‌شدگی بین لایه غیرکامل d و الکترونهاى رسانشی در نظر گرفت. در این مدل لایه غیرکامل را لایه t_{2g} و الکترونهاى رسانش را الکترونهاى لایه e_g تشکیل می‌دهند. علت انتخاب نام تبادل دوگانه تبادل الکترون بین دو یون منگنز است که با واسطه‌گری آنیونهاى اکسیژن انجام می‌گیرد [۱۰].



شکل ۲. شکافتگی تراز $3d$ یون منگنز با تبهگنی پنج‌گانه به ترازهای e_g و t_{2g} را نشان می‌دهد، سمت چپ: یون مرکزی، منگنز در یک محیط با تقارن مکعبی، سمت راست: یون مرکزی در یک محیط با تقارن چارگوشی [۸].

Mn^{3+} است، بنابراین در آرایشهای با مقدار کم، اثر یان-تلر به‌صورت قوی در شبکه بلوری وجود دارد. با افزایش مقدار آرایش، تعداد یونهاى Mn^{3+} کاهش یافته و واپیچش ناشی از اثر یان-تلر در شبکه بلور کاهش می‌یابد.

۲.۱. ساختار الکترونی منگنیتها

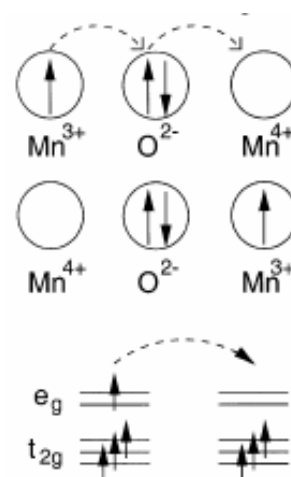
عدد اتمی منگنز ۲۵ و آرایش الکترونی آن در حالت پایه به صورت $[Ar] 4s^2 3d^5$ است. لایه آخر اتم منگنز به‌صورت لایه نیمه پر $3d$ می‌باشد که دارای تبهگنی پنج‌گانه است. این اتم هنگامی که در ساختار بلوری منگنیتها قرار می‌گیرد به‌صورت یونهاى Mn^{3+} و Mn^{4+} در می‌آید. زمانی که یون منگنز در داخل هشت‌وجهی MnO_6 قرار می‌گیرد، تراز $3d$ آن تحت تأثیر وجود میدانهای بلوری ناشی از تشکیل این هشت‌وجهی شکافته می‌شود، این پدیده در شکل ۲ نشان داده شده است. تراز $3d$ به دو تراز با نامهای e_g و t_{2g} شکافته شده و تراز t_{2g} با اربیتالهای d_{zx} ، d_{yz} ، d_{xy} انرژی پائین‌تری نسبت به تراز e_g با اربیتالهای $d_{x^2-y^2}$ و $d_{z^2-r^2}$ دارد. Mn^{3+} از نظر الکترونی آرایشی به صورت $t_{2g}^3 e_g^2$ دارد و اسپین کل آن $S = 2$ می‌باشد، در مقابل Mn^{4+} از نظر الکترونی به‌صورت $t_{2g}^3 e_g^0$

Mn^{4+} می‌شود، جهت اسپین الکترون منتقل شده ثابت می‌ماند. در این مدل تبهگنی پنج‌تایه لایه d و ارتعاشات اتمی در نظر گرفته نمی‌شود [۱۲].

تبادل دوگانه علاوه بر توجیه فاز فرومغناطیسی، ساز و کار رسانش الکتریکی را نیز در بر دارد. طبق این مدل بهترین حالت رسانشی هنگامی است که اسپین یونها با هم موازی بوده و با اسپین الکترونها رسانشی نیز موازی باشند.

به‌وسیله مدل تبادل دوگانه علاوه بر توجیه فاز فرومغناطیسی و ساز و کار رسانش می‌توان تغییرات مقاومت در اطراف دمای کوری را توجیه کرد. شکل ۴ به‌صورت شماتیک این مطلب را نشان می‌دهد. از آنجایی که این ترکیبات زیر دمای کوری در فاز فرومغناطیسی هستند، جهت اسپین یونهای مجاور یکسان است، بنابراین طبق مدل تبادل دوگانه بیشترین جهش الکترونها از یون Mn^{3+} به Mn^{4+} وجود دارد و ساز و کار رسانش به‌خوبی صورت می‌گیرد. اما زمانی که دما بالاتر یا نزدیک به دمای کوری است جهت‌گیری اسپینها نامنظم می‌شود و این نامنظم شدن جهت‌گیری اسپینها تا جایی ادامه پیدا می‌کند که در دماهای بالاتر از دمای کوری سیستم به فاز پارامغناطیس می‌رود و در نتیجه جهش الکترونها از یک یون به یون دیگر کمتر شده و رسانش تضعیف می‌شود، لذا این امر باعث افزایش مقاومت در دماهای بالاتر از دمای کوری می‌شود. از آنجا که اسپین الکترونها با اعمال میدان مغناطیسی خارجی به‌صورت منظم‌تری صف‌بندی می‌کنند، اعمال میدان مغناطیسی نظم اسپینی در این نمونه‌ها را در نزدیکی و بالای دمای کوری افزایش می‌دهد و موجب افزایش میزان جهش الکترونها تراز e_g می‌شود و در نتیجه مقاومت در اثر اعمال میدان خارجی شدیداً کاهش می‌یابد. بنابراین مغناطومقاومت فوق‌العاده بزرگ، CMR، در اطراف دمای کوری دیده می‌شود. این مطلب یک توصیف بسیار ساده از مغناطومقاومت در منگنیتها در نزدیکی دمای کوری به‌وسیله مدل تبادل دوگانه است [۸].

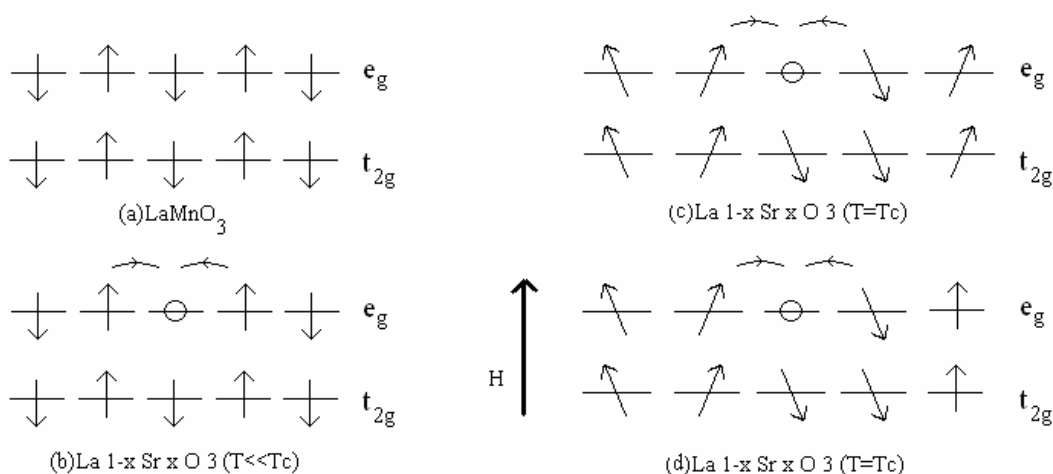
مدل تبادل دوگانه راهنمای خوبی برای کارهای مطالعاتی منگنیتها در گذشته بوده است، اما این مدل به تنهایی کافی



شکل ۳. ساز و کار تبادل دوگانه به‌صورت طرح‌آب بین دو اتم منگنز با حضور اکسیژن به‌صورت یک اتم واسطه [۱۱].

در برهم‌کنش تبدلی الکترونها با حالت‌های اسپینی که از قاعده هوند تبعیت می‌کنند و در جایگاه خود در تراز e_g و t_{2g} هر یون قرار می‌گیرند. سپس این الکترونها با حالت‌های اسپینی مشخص با هم جفت می‌شوند. در مدل زرنر فرض بر این است که الکترونها لایه t_{2g} هر یون بر روی آن یون جایگزیده بوده و بر اساس قاعده هوند اسپین آنها با هم موازی می‌باشد [۸].

همان‌گونه که از شکل ۳ دیده می‌شود، یونهای اکسیژن نقش پل ارتباطی بین یونهای منگنز را بازی می‌کنند. اساس ایده تبادل دوگانه به این صورت است که جهت اسپین الکترونها رسانش هنگام انتقال در شبکه بلوری ثابت می‌ماند. اسپین الکترونها رسانش با اسپین یونهای منگنز جفت شده و باعث می‌شود که اسپین یونها، موازی اسپین الکترونها رسانش شود. بنابراین، این جفت‌شدگی باعث به‌وجود آمدن فاز فرومغناطیسی در منگنیتها می‌شود. ایده تبادل دوگانه را می‌توان با توجه به شکل ۳ به این صورت توجیه کرد که ابتدا الکترونی از یون اکسیژن جهش کرده و به یون Mn^{4+} کنار آن می‌رود، به‌طور هم‌زمان الکترون لایه آخر یون Mn^{3+} جهش کرده و جای خالی موجود در یون اکسیژن را پر می‌کند. طبق فرض زرنر در مجموع این دو جهش، که باعث انتقال یک الکترون از یون Mn^{3+} به



شکل ۴. مکانیسم تبادل دوگانه در دمای نزدیک دمای کوری برای توجیه اثر CMR.

است [۱۴]. اثر CMR یک خصوصیت ذاتی در این ترکیبات است که در محدوده دمای گذار رخ می‌دهد. علاوه بر خاصیت ذاتی، سهم دیگری هم در مغناطوسمقاومت این ترکیبات وجود دارد (بخش غیرذاتی مغناطوسمقاومت) که عبارت از مغناطوسمقاومت در میدانهای پایین و در دماهای پایتتر از دمای گذار آنها است. بخش غیرذاتی مغناطوسمقاومت وابستگی زیادی به خواص مرزخانه‌ای دارد و از آنجا که نسبت به بخش ذاتی مغناطوسمقاومت از لحاظ کاربردی اهمیت بیشتری دارد، در چند سال گذشته بر روی بخش غیرذاتی مغناطوسمقاومت این ترکیبات کارهای زیادی صورت گرفته است [۱۵].

۶.۱. مغناطوسمقاومت ذاتی منگنیتها

قسمتی از مغناطوسمقاومت فوق العاده بزرگ CMR در دمای گذار (یعنی گذار پارامغناطیس-فرومغناطیس و عایق-فلز) مشاهده شده است [۱۷]. در مقایسه با اثر GMR که از پراکندگیهای مختلف در چند لایه‌ای‌های مغناطیسی دیده می‌شود و یک خاصیت غیر ذاتی از نمونه است، اثر CMR یک خاصیت ذاتی نمونه است. بخش ذاتی مغناطوسمقاومت در منگنیتها در نمونه‌های بس‌بلور، تک‌بلور و لایه نازک دیده می‌شود. این بخش بیشتر در محدوده آلایش $0.5 \leq x \leq 0.17$ که گذار فازهای مغناطیسی و الکتریکی در آن رخ می‌دهد دیده می‌شود. بیشترین مقدار مغناطوسمقاومت ذاتی در منگنیتها مربوط

نیست و پدیده‌های پیچیده‌ای که در نمودارهای فازی منگنیتها مشاهده می‌شود را توضیح نمی‌دهد.

۴.۱. اثر یان-تالر

یکی از مهمترین تغییراتی که در ساختار بلوری منگنیتها اتفاق می‌افتد و باعث بوجود آمدن خواص گوناگون در این ترکیبات می‌شود اثر یان-تالر است. نقش این اثر اولین بار در سال ۱۹۹۵ در منگنیتها آشکار شد [۱۳]. اکنون مشخص شده است که اثر یان-تالر نقش بسیار مهمی در خواص منگنیتها دارد و برای توجیه بسیاری از این خواص به کار می‌رود.

یون منگنزی که در یک ساختار بلوری قرار می‌گیرد تبهگن است، وجود این تبهگنی موجب ناپایداری ساختار می‌شود. برای رسیدن به حالت پایدارتر ترازهای انرژی شکافته می‌شوند تا ساختار به کمترین حالت انرژی و بیشترین پایداری برسد. این تغییر و شکافتگی ترازها واپیچشی در شبکه ایجاد می‌کند. برداشته شدن تبهگنی که ناشی از برهم کنش اربیتال-شبکه است را اثر یان-تالر می‌نامند.

۵.۱. مغناطوسمقاومت MR

همان‌طور که اشاره شد، مقاومت الکتریکی این ترکیبات در اثر اعمال میدان مغناطیسی به شدت تغییر می‌کند. این اثر که به CMR مشهور است در این ترکیبات تا $10^4\%$ نیز گزارش شده

(۲) افزایش LFMR در منگنایتهای بس بلوری با اضافه کردن مواد آلاینده به عنوان فازهای ثانویه [۲۴ و ۲۵]. نتیجه آرایش متاثر از عوامل متعددی است، به عنوان مثال می توان موارد زیر را نام برد:

(الف) ساختار بلوری آلاینده: که به نحوه اتصال بین دانه های فاز زمینه با ناخالصی تأثیر می گذارد.

(ب) خاصیت مغناطیسی ترکیب ناخالصی: با توجه به این که مکانیزم رسانش در مرزدانه ها تونل زنی وابسته به اسپین و یا پراکندگی وابسته به اسپین است، خاصیت مغناطیسی ناخالصی می تواند تأثیر اساسی بر فرآیند رسانش و بستگی آن به میدان مغناطیسی بگذارد.

(ج) اندازه ذرات ناخالصی: با کوچک شدن اندازه دانه ها نسبت سطح به حجم افزایش می یابد که خود منجر به افزایش تماس موثر بین ناخالصی و فاز زمینه می شود.

(د) ظرفیت شیمیایی یون موجود در ناخالصی که در فاز زمینه جانشین می گردد و می تواند منجر به ایجاد فازهای جدید ناخالصی در ترکیب شود.

(ه) خواص الکتریکی آلاینده: قرار گرفتن آلاینده عایق گونه (فلز گونه) در مرزدانه ها می تواند یادآور سیستم TMR (GMR) باشد.

(و) دما و مدت زمان کلوخه سازی: با افزایش دما و مدت زمان کلوخه سازی احتمال برقراری ارتباط بهتر بین آلاینده و فاز ناخالصی افزایش داده شده و حتی در بعضی موارد موجبات نفوذ ناخالصی در فاز زمینه را فراهم می آورد.

ما در این مقاله تأثیر اندازه دانه ها را بر خواص ساختاری، الکتریکی و مغناطیسی مقاومت ترکیب $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ و همچنین تأثیر آلاینده پلیمر پلی پایرول، LaMnO_3 ، NiO و TiO_2 را در ترکیب $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ مورد بررسی قرار می دهیم.

۲. ساخت و مشخصه یابی نمونه ها

برای ساخت نمونه $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)، از پودرهای SrCO_3 ، MnO_2 و La_2O_3 با درجه خلوص بیش از ۹۹/۹۹ درصد استفاده شد. نمونه های حجمی با استفاده از روش متداول

به لایه های نازک منگنایتهای LaBaMnO (LBMO) است که در میدان ۶۰۰۰۰ اورستد مقدار آن بیش از ۶۰٪ می باشد [۱۸].

۷.۱. مغناطومقاومت خارجی منگنایتهای

مشاهده اثر CMR در منگنایتهای ساده با ظرفیت متغیر، نیاز به میدانهای مغناطیسی بزرگی از مرتبه چند تسلا دارد. در منگنایتهایی که در آنها یک گذار فاز پارامغناطیس - فرومغناطیس مشاهده شده است، مغناطومقاومت، MR، در دماهای نزدیک به دمای T_c خیلی بزرگ است در حالی که مقدار آن در دماهای پایتتر از T_c ، جایی که مغناطش به حالت اشباع می رسد، بسیار ناچیز است. با وجود این، نمونه های بس بلور فرومغناطیس $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ دارای مغناطومقاومت بزرگ در میدانهای ضعیف، LFMR، است که مقدار آن با کاهش دما و کوچک شدن اندازه ذرات افزایش می یابد [۱۹ و ۲۰]. مغناطومقاومت به صورت:

$$MR\% = \frac{(\rho(^{\circ}) - \rho(H))}{\rho(^{\circ})} \times 100, \quad (2)$$

تعریف می شود، که در آن $\rho(^{\circ})$ ، مقاومت نمونه بدون اعمال میدان مغناطیسی و $\rho(H)$ ، مقاومت نمونه در حضور میدان مغناطیسی است. مقدار MR در دمای پایین می تواند به ۵۰ درصد نیز برسد. این پدیده که متفاوت از CMR ذاتی است یادآور مغناطومقاومت بزرگ^۲، GMR، آلیاژهای دانه ای فرومغناطیسها و فلزات نجیب [۲۱] است.

همان گونه که گفته شد تأثیر CMR ذاتی در منگنایتهای پروسکایتی تنها در میدانهای مغناطیسی بالا ایجاد می شود که همین موضوع آنها را به لحاظ کاربردی محدود می کند. بنابراین تلاشهای زیادی برای ایجاد مغناطومقاومت در میدانهای ضعیف، LFMR، برای این دسته از مواد صورت گرفته است. تاکنون تحقیقات زیادی برای افزایش LFMR در منگنایتهای پروسکایتی انجام شده است. این تحقیقات را می توان به دو دسته عمده تقسیم کرد.

(۱) افزایش LFMR در منگنایتهای بس بلوری با کوچک کردن اندازه دانه ها [۲۲ و ۲۳].

۱. Low Field Magnetoresistance

۲. Giant Magnetoresistance

بررسی اثر ریز شدن اندازه دانه های نمونه $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ، از نمونه ساخته شده قرصهایی تهیه شد که همگی آنها در دمای 1300°C درجه سانی گراد کلوخه سازی شدند. قرصهای حاصل پودر شده و سپس پودر حاصل با هفت گلوله به قطر یک سانتی متر به مدت زمانهای مختلف، ($1\text{h}-90\text{h}$) در دستگاه آسیاب سیاره ای با سرعت 450° دور در دقیقه قرار داده شد.

با استفاده از دستگاه آنالیز لیزری، اندازه دانه های نمونه های $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ پودری آسیاب شده اندازه گیری شد. بررسی ساختاری نمونه های به دست آمده توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) ساخت شرکت فیلیپس، مدل (XPERT) انجام شد. پذیرفتاری مغناطیسی نمونه ها توسط دستگاه اندازه گیری پذیرفتاری مغناطیسی ساخت شرکت LakeShore مدل 7000° انجام شد. مقاومت الکتریکی نمونه ها به روش چهارمیله ای و با کمک یک یخچال مدار بسته ساخت شرکت Leybold اندازه گیری شد. همچنین از نمونه ها تصاویر SEM گرفته شد.

۳. نتایج و بحث

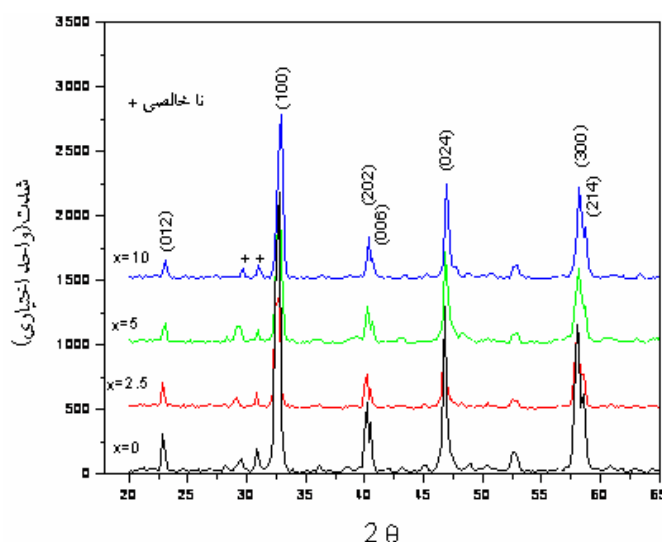
۳.۱. آلاینده پلیمر پلی پایرول، ppy ، در ترکیب $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

در این پژوهش از پلیمر نیمه رسانای پلی پایرول به جای پلیمرهای عایق مورد استفاده قرار گرفته است. نتایج حاصل از پراش اشعه X برای نمونه های مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. قله های مشاهده شده در شکل، مربوط به فاز LSMO با ساختار لوزی وجه با مقادیر مختلف آلاینش است. همانگونه که مشاهده می شود، اولاً با اضافه کردن ppy ، تغییری در ساختار ایجاد نشده است، چرا که پلیمر در مرز دانه ها قرار گرفته است، ثانیاً، همان طور که انتظار داشتیم، قله یا قله هایی که مربوط به پلیمر باشد در طیف ها دیده نمی شود، به دلیل اینکه این ترکیب آمورف بوده و دارای ساختار بلوری نیست.

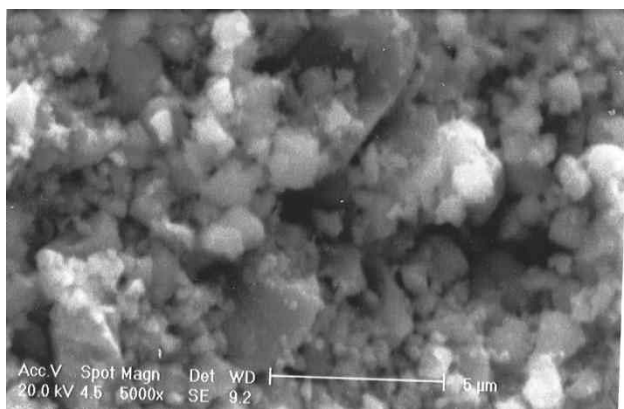
شکل ۶ الف نشان می دهد که دانه های لوزی وجه به صورت نسبتاً منظم در کنار یکدیگر قرار دارند. شکل ۶ ب تصویر SEM نمونه $x=10$ را نشان می دهد که خیلی مشابه با

حالت جامد تهیه شدند. برای این منظور ابتدا مواد اولیه با درصد وزنی مناسب توزین و مخلوط گردید و به مدت یک ساعت با دست ساییده شد. سپس پودر حاصل با هفت گلوله به قطر یک سانتی متر به مدت یک ساعت در دستگاه آسیاب سیاره ای با سرعت 400° دور در دقیقه قرار داده شد. پس از آن دو مرحله تکلیس روی پودر انجام شد در هر مرحله پودر به مدت ۲۴ ساعت در دمای 1200° درجه سانتیگراد قرار گرفت. پس از هر بار تکلیس پودر حاصل به مدت یک ساعت با دست ساییده شد. در نهایت پودر حاصل تحت فشار $(1/5 \times 10^5 \text{ N/cm}^2)$ تبدیل به قرص شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 1200° درجه سانتیگراد کلوخه سازی شد. پودرهای پلی پایرول ppy ، به نسبتهای 0 ، 2.5 ، 5 و 10 درصد وزنی به ترکیب $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ اضافه شده میزان فشار در مرحله پرس کاری، برای تمام قرصها 10^5 N/cm^2 انتخاب شد و با دمای بیشینه 400° درجه سانتیگراد فقط به مدت ۱ ساعت کلوخه سازی شد. نمونه های $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3 / x\text{TiO}_2$ با 0 ، 1 ، 2 ، 3 ، 5 و 7.5 درصد وزنی به طور مشابه ساخته شدند. دمای کلوخه سازی 1300° درجه سانتیگراد و مدت زمان آن 36 ساعت، در نظر گرفته شد. نمونه های $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3 / x\text{NiO}$ با 0 ، 1 ، 2 ، 3 ، 5 و 7.5 درصد وزنی به روش واکنش حالت جامد ساخته شدند. از دستگاه آسیاب سیاره ای جهت ریز کردن NiO استفاده کردیم. پودر NiO ساخت شرکت مرک، Merck، جهت آسیاب، در ظرف استوانه ای دستگاه ریخته شده و با هفت گلوله از جنس عقیق به قطر 10 میلی متر آسیاب شد. سرعت چرخش آسیاب سیاره ای 400° دور بر دقیقه و زمان آسیاب 47 ساعت انتخاب شد. پودر LSMO با ذرات آسیاب شده NiO مخلوط شدند و در دمای 1300° درجه سانتی-گراد و به مدت ۲۴ ساعت کلوخه سازی شد.

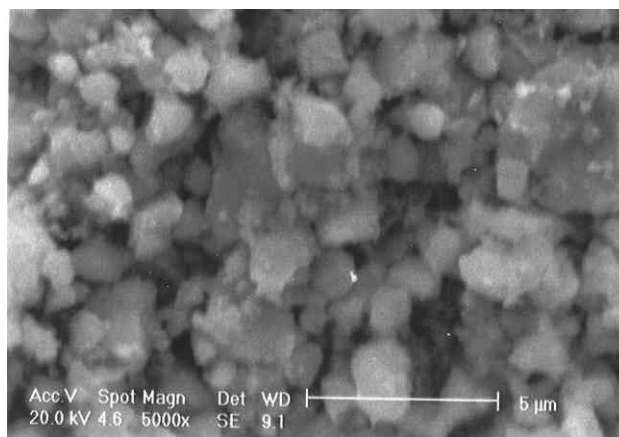
نمونه های $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3 / x\text{LaMnO}_3$ با $x = 0 \sim 20$ درصد وزنی در دمای 1000° درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت کلوخه سازی شدند. انتخاب دمای 1000° درجه سانتیگراد که حدود 200° درجه سانتیگراد کمتر از دمای کلوخه سازی ترکیبات اولیه است، به این دلیل است که در این دما ماده افزودنی با ترکیب اولیه واکنش ندهد و بیشتر در مرز دانه ها قرار بگیرد. برای



شکل ۵. الگوی پراش XRD نمونه‌های LSMO / x ppy.



شکل ۶-ب. تصویر SEM نمونه LSMO / x ppy با $x=10$.

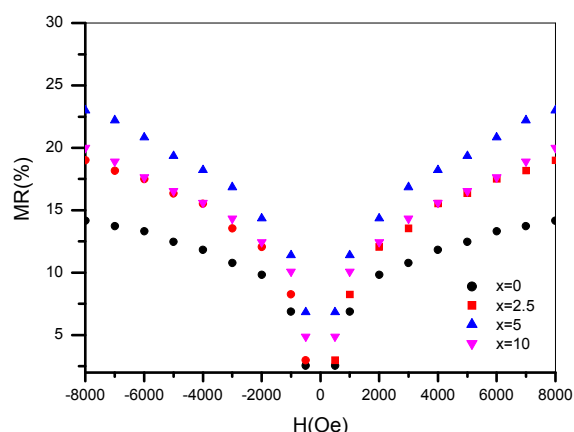


شکل ۶-الف. تصویر SEM نمونه LSMO / x ppy با $x=0$.

پارامغناطیس - فرومغناطیس هستند، همچنین رفتار عمومی همه نمونه‌ها مشابه حالت $x=0$ می‌باشد. به طوری که در شکل ۷ کاملاً مشهود است، دمای گذار در تمام نمونه‌ها تغییر نکرده است. این موضوع نشان می‌دهد که استوکیومتری فاز LSMO درون دانه‌ها اساساً تغییر نکرده و این بدین معنی است که *ppy* به درون ساختار نفوذ نکرده است، بلکه در بین دانه‌ها جاگیر شده است. همان‌گونه که از شکل ۶ مشخص است مقدار مغناطش، با افزایش غلظت *ppy* کاهش پیدا می‌کند. این کاهش مغناطش را می‌توان مرتبط با کاهش درصد حجمی LSMO و افزایش حجمی *ppy* در این ترکیبات دانست. همچنین، افزایش آلایش *ppy* تا حدودی می‌تواند بی‌نظمی‌های اسپینی را در مرز دانه‌ها افزایش دهد

نمونه خالص است. تنها تفاوت مشاهده شده آن است که دانه‌بندی نمونه‌ای $x=10$ به صورتی است که به نظر می‌رسد در برخی نواحی توسط لایه‌ای از *ppy* پوشانده شده است. همچنین ریزساختار نمونه‌ها تخلخلهایی را در بردارد که می‌تواند به خاطر پایین بودن دمای کلوخه‌سازی باشد. دمای پایین کلوخه‌سازی به این دلیل انتخاب شده که از تجزیه و تبخیر پلیمر جلوگیری شود.

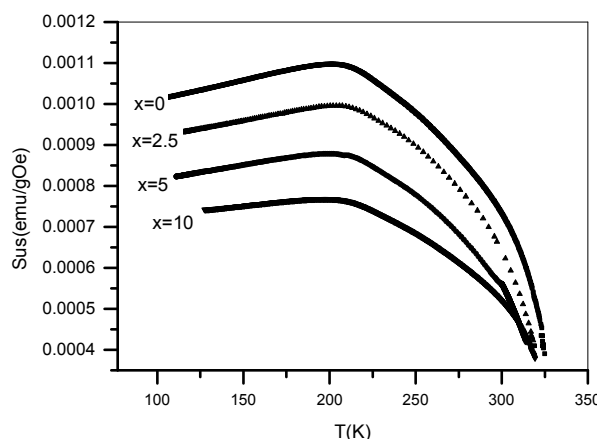
شکل ۷ تغییرات بخش حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی متناوب نمونه‌های LSMO / x ppy را نسبت به دما در میدان مغناطیسی متناوب ۶ اورستد و فرکانس ۳۳۳ هرتز نمایش می‌دهد. ملاحظه می‌شود که همه نمونه‌ها دارای گذار فاز



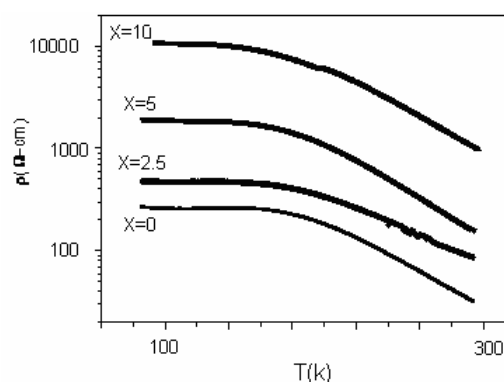
شکل ۹. مغناطوسمقاومت نمونه‌های LSMO/x ppy در میدان مغناطیسی ۰-۸۰۰۰ اورستد و در دمای ۷۷ کلون.

خواص ترابردی الکتریکی از طریق ارتباط مستقیم بین دانه‌های LSMO صورت می‌گیرد. رسانش در نمونه‌های بس بلور LSMO/x ppy به دو طریق صورت می‌گیرد. یکی رسانش از طریق مرزدانه‌ها و دیگری رسانش از طریق درون‌دانه‌ها است. علاوه بر این با توجه به این که مقاومت مرزدانه‌ها خیلی بیشتر از مقاومت درون‌دانه‌ها است، طبیعت نامنظم مرزدانه‌ها سبب افزایش مقاومت می‌شود. از آنجایی که مواد آلاینده ppy اساساً در مرزدانه‌ها و یا به عبارتی بر روی سطوح دانه‌های LSMO قرار گرفته است، ارتباط مستقیم بین دانه‌ها در نمونه‌های آرایش داده شده کم شده و نهایتاً مقاومت ترکیبات آرایش داده شده افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد مقاومت زیاد مرزدانه‌ها منجر به این شده که رفتار عایق-فلز در $T_p \sim 120$ کلون و خیلی پایینتر از دمای گذار پارامغناطیس - فرومغناطیس مشاهده شود. پایین بودن دمای کلوخه‌سازی باعث می‌شود که اولاً دانه‌ها به اندازه کافی رشد نکرده باشند و ثانیاً ارتباط بین دانه‌ها نیز ضعیف باشد. بنابراین حتی مقاومت نمونه خالص نیز بالا است و دمای گذار آن خیلی پایین است.

شکل ۹ مغناطوسمقاومت نمونه‌های LSMO/x ppy را در میدان مغناطیسی صفر تا ۸۰۰۰ اورستد و در دمای ۷۷ کلون نشان می‌دهد. آنالیز شکل ۹ نشان می‌دهد که با افزایش میدان مغناطیسی از صفر تا ۸۰۰۰ اورستد، مقدار MR برای تمام نمونه‌ها افزایش می‌یابد. علاوه بر این، مقدار مغناطوسمقاومت



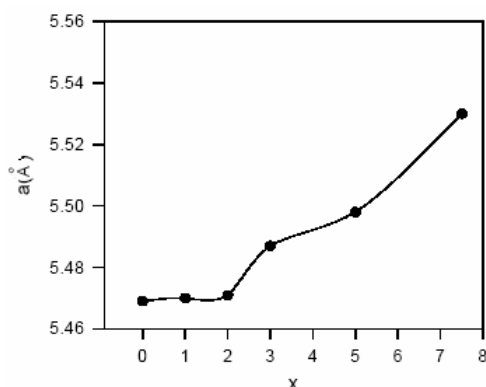
شکل ۷. منحنی تغییرات بخش حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی ac بر حسب دما برای نمونه‌های LSMO/x ppy در میدان ۵ اورستد و در بسامد ۳۳۳ هرتز.



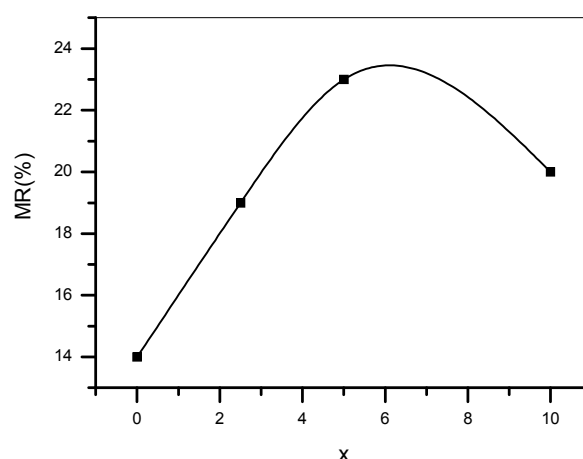
شکل ۸. تغییرات مقاومت الکتریکی dcی نمونه‌های LSMO/x ppy در میدان مغناطیسی صفر نسبت به دما.

که این بی‌نظمیها در سطح دانه‌ها نیز می‌تواند باعث کاهش مغناطش شود.

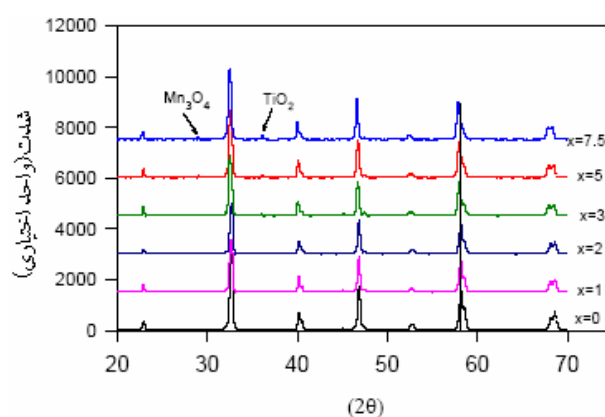
شکل ۸ تغییرات مقاومت الکتریکی جریان مستقیم نمونه‌های LSMO/x ppy را در میدان مغناطیسی صفر نسبت به دما نشان می‌دهد. مقاومت نمونه‌ها به روش چهارمیله‌ای و با جریان ۱۰ میلی‌آمپر اندازه‌گیری شده است. ملاحظه می‌شود که در نمونه خالص LSMO، یک رفتار عایق-فلز در $T_p \sim 120$ کلون که خیلی پایینتر از دمای گذار پارامغناطیس - فرومغناطیس است مشاهده می‌شود. افزایش در مقاومت و کاهش دمای گذار عایق-فلز در نمونه‌های آرایش داده با ppy مشاهده شده است. در نمونه خالص LSMO



شکل ۱۲. تغییرات پارامتر شبکه a با x در ترکیب $\text{LSMO} / x\text{TiO}_2$.



شکل ۱۰. نمودار MR برای نمونه‌های $\text{LSMO} / x\text{pppy}$ در میدان ۸۰۰۰ اورستد و در دمای ۷۷ کلوین.



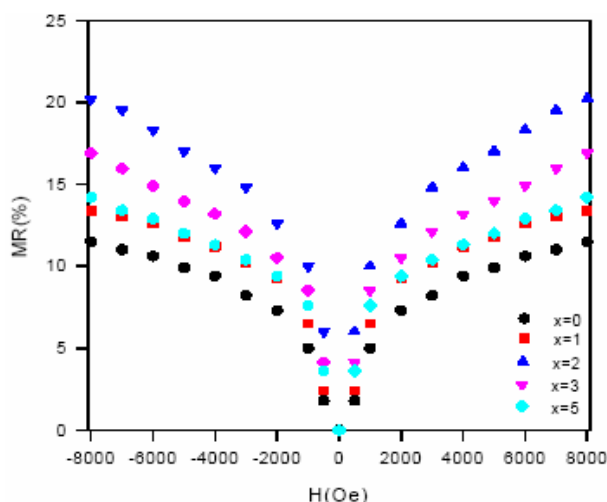
شکل ۱۱. الگوی پراش XRD نمونه‌های $\text{LSMO} / x\text{TiO}_2$.

آنالیز XRD نشان می‌دهد که همه نمونه‌ها دارای ساختار لوزی‌وجه هستند. همان‌گونه که از شکل ملاحظه می‌شود، به ازاء غلظت‌های پایینتر یعنی $x < 3$ ، قله مربوط به دی‌اکسید تیتانیوم، TiO_2 ، و ناخالصی‌های دیگر موجود در ترکیب به سختی دیده می‌شوند و خطوط پراش مربوط به LSMO به طور آشکار مشاهده می‌شوند. اما قله‌های کوچکی در زوایای $2\theta \sim 29^\circ$ و $2\theta \sim 36^\circ$ به ازای غلظت‌های بالاتر یعنی $x \geq 3$ مشاهده می‌شود. قله مربوط به زاویه 29° درجه، مربوط به Mn_2O_3 و قله مربوط به زاویه 36° درجه، مربوط به TiO_2 است. همچنین ملاحظه می‌شود، شدت این دو قله با افزایش میزان آلاینش می‌یابد. با مشاهده این شواهد می‌توان چنین پیشنهاد داد که TiO_2 و LSMO، به عنوان دو فاز جداگانه در ترکیب $\text{LSMO} / x\text{TiO}_2$ وجود دارند. به علاوه به ازای مقادیر آلاینشی بالاتر، TiO_2 با LSMO واکنش داده و Mn_2O_3 حاصل شده است. شکل ۱۲ تغییرات پارامتر شبکه a را نسبت به مقدار x نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۱۲ ملاحظه می‌شود، پارامتر شبکه به ازای غلظت‌های آلاینشی پایین $x < 3$ ، تقریباً ثابت، اما به ازای غلظت‌های آلاینشی بالاتر، $x \geq 3$ ، شدیداً افزایش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهند که مقداری از یون Ti^{4+} ، جانشین یون Mn^{4+} در شبکه پروسکایتی LSMO شده است. از آنجایی که شعاع یونی Ti^{4+} (0.605 Å) در مقایسه با شعاع یونی Mn^{4+} (0.54 Å) بزرگتر است، لذا پارامتر شبکه با افزایش غلظت TiO_2 ، افزایش می‌یابد.

برای یک میدان خاص برای آلاینش‌های $0 \leq x \leq 5$ افزایش می‌یابد و برای $x = 10$ کاهش یافته است. این رفتار در شکل ۱۰ برای میدان ۸۰۰۰ اورستد نشان داده شده است. در این شکل ملاحظه می‌شود که بیشینه مغناطیس‌مقاومت ۲۳ درصدی برای نمونه آلاینشی $x = 5$ به دست آمده است. تونل‌زنی وابسته به اسپین و پراکندگی در مرزدهانه‌ها توجیهی است برای افزایش LFMR در $x \leq 5$ ، در حالی که کاهش LFMR در $x \geq 10$ ممکن است نتیجه‌ای از افزایش بیش از اندازه مرزدهانه باشد [۲۵].

۳. اثر آلاینش ترکیب $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ با نانوپودر دی-اکسید تیتانیوم (TiO_2)

در شکل ۱۱ الگوی پراش پرتوهای X برای نمونه‌های

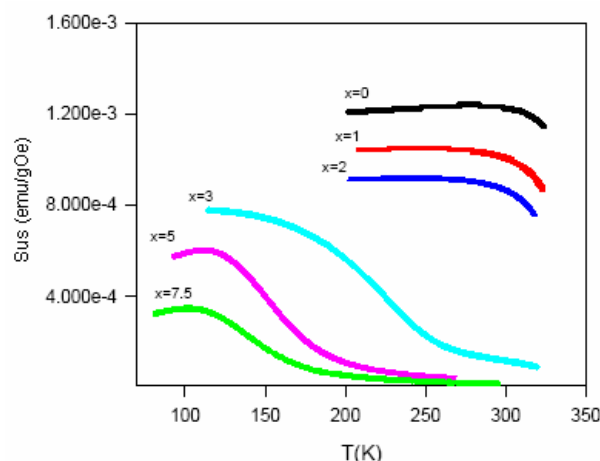


شکل ۱۵. مغناطوسمقاومت ترکیبات $\text{LSMO} / x\text{TiO}_3$ در میدانهای مغناطیسی ۰-۸۰۰۰ اورستد در دمای ۷۷ کلوین.

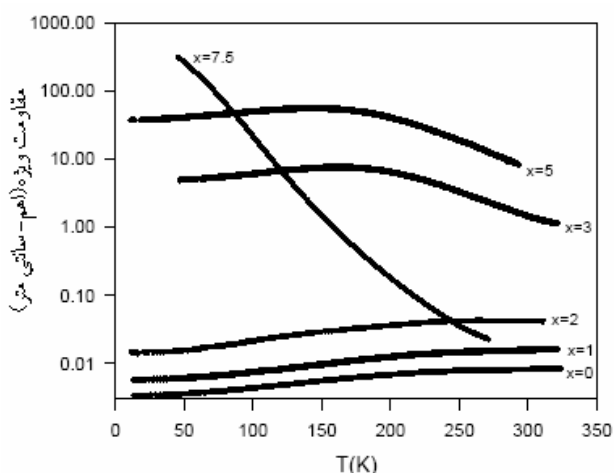
LSMO بوده، اما با افزایش بیشتر x ($x \geq 3$)، جانشینی جزئی یون Ti^{4+} با یون Mn^{4+} شدیداً موجب تضعیف تبادل دوگانه که ما بین یونهای Mn^{3+} و Mn^{4+} صورت میگیرد، شده و در نتیجه T_c و مغناطش را کاهش می دهد. فرض جایگزینی Ti^{4+} به جای Mn^{4+} قبلاً از نتایج XRD حاصل شده بود.

شکل ۱۴ تغییرات مقاومت الکتریکی جریان مستقیم نمونه های $\text{LSMO} / x\text{TiO}_3$ را در میدان مغناطیسی صفر نسبت به دما نشان می دهد. تمام نمونه ها به جز نمونه $x = 7/5$ دارای گذار عایق-فلز نزدیک به دمای گذار فرومغناطیسی هستند. افزایش در مقاومت و کاهش در دمای گذار با آلايش TiO_3 مشاهده می شود. اگر Ti^{4+} جانشین Mn^{4+} شود نمی تواند در فرایند تبادل دوگانه شرکت کند و بنابراین باعث تضعیف تبادل دوگانه می شود. به همین دلیل، در غلظتهای پایین میزان افزایش مقاومت و کاهش دمای گذار عایق-فلز کمتر از غلظتهای بالا است، به طوری که برای نمونه $x = 7/5$ این گذار فاز از بین می رود.

شکل ۱۵ مغناطوسمقاومت نمونه های ساخته شده در میدانهای مغناطیسی صفر تا ۸۰۰۰ اورستد را در دمای ۷۷ کلوین نمایش می دهد. با آنالیز شکل ۱۵ در می یابیم که با افزایش میدان مغناطیسی از صفر به ۸۰۰۰ اورستد، مقدار MR برای کلیه

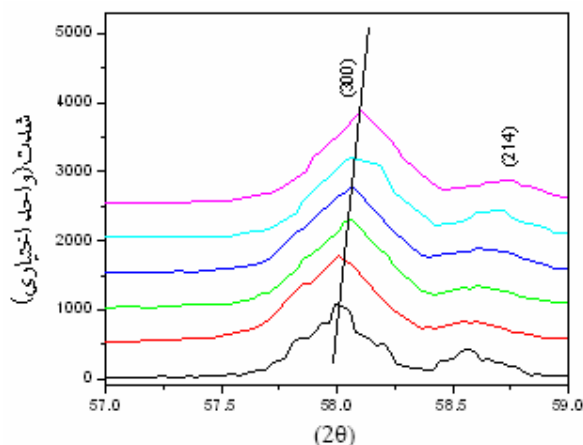


شکل ۱۳. منحنی تغییرات بخش حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی ac بر حسب دما برای نمونه های $\text{LSMO} / x\text{TiO}_3$ در میدان ۶ اورستد و بسامد ۳۳۳ هرتز.



شکل ۱۴. تغییرات مقاومت الکتریکی dcای نمونه های $\text{LSMO} / x\text{TiO}_3$ در میدان مغناطیسی صفر نسبت به دما.

شکل ۱۳ تغییرات بخش حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی متناوب نمونه های $\text{LSMO} / x\text{TiO}_3$ را نسبت به دما در میدان ۶ اورستد با بسامد ۳۳۳ هرتز نمایش می دهد. همان گونه که دیده می شود، دمای گذار و مغناطش، با افزایش غلظت TiO_3 کاهش می یابد. کاهش دمای گذار و مغناطش به ازای $x < 3$ جزئی است، اما کم شدن این دو پارامتر به ازای $x \geq 3$ فاحش است. این پدیده را می توان به این صورت توجیه کرد که در مقادیر $x < 3$ ، کاهش T_c و مغناطش به خاطر کاهش حجم فاز

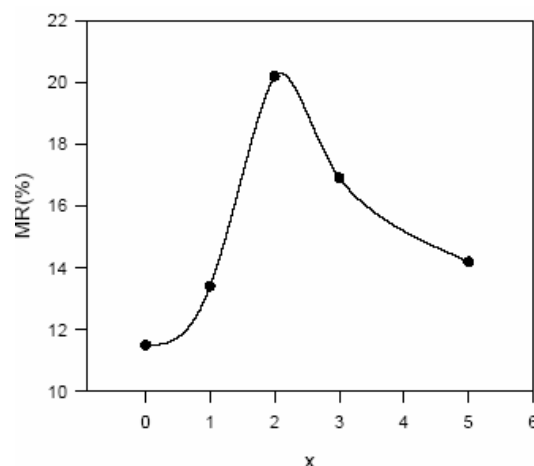


شکل ۱۸. الگوی XRD نمونه‌های LSMO/xNiO در محدوده زاویه‌ای کوچکتر.

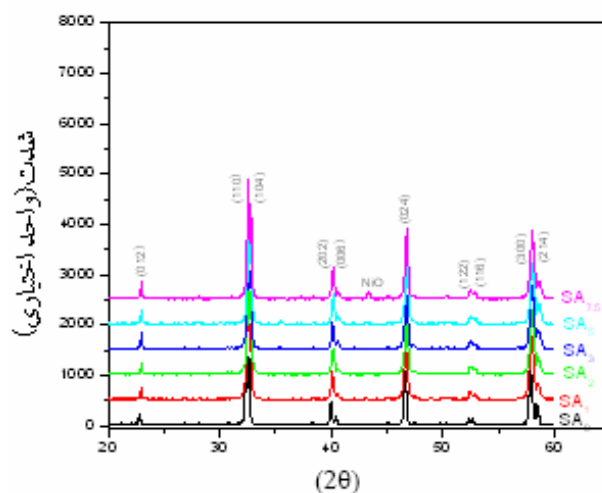
جانشینی جزئی Ti^{4+} به جای Mn^{4+} باشد. ضخیم شدن بیش از حد مرزدهانه‌ها می‌تواند دلیل دیگری برای کاهش LFMR آلایشهای بالاتر باشد. در این حالت فرایند تونل‌زنی نمی‌تواند بین دانه‌ها صورت بگیرد [۲۶].

۳.۳. بررسی تأثیر آلایش $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ با اکسید نیکل (NiO)

شکل ۱۷ الگوی پراش پرتوهای X برای نمونه‌های LSMO/xNiO، را در دمای اتاق نشان می‌دهد. آنالیز XRD نشان می‌دهد که همه نمونه‌ها دارای ساختار لوزی وجه هستند. همان‌گونه که در شکل ملاحظه می‌شود، به ازای غلظتهای پایین، قله مربوط به NiO و یا ناخالصیهای دیگر مشاهده نمی‌شود و خطوط پراش، همگی مربوط به LSMO هستند. اما در غلظتهای بالاتر قله کوچکی در زاویه $2\theta \sim 43/3^\circ$ مشاهده شده که می‌توان آن را مربوط به قله بی‌شینه NiO دانست. از شکل ۱۷ ملاحظه می‌شود که افزایش درصد NiO، شدت قله مربوط به آن افزایش پیدا می‌کند. بنابراین با دقت بیشتر و یا محدوده زوایای کوچکتر می‌توان پیش‌بینی کرد که NiO و LSMO هر دو به طور جداگانه در ترکیب وجود دارند. ملاحظه می‌شود که با افزایش میزان آلایش، جابه‌جایی اندکی به سمت زوایای بالاتر در تمامی قله‌ها دیده می‌شود (شکل ۱۸). جابه‌جایی قله‌ها در شکل ۱۸ نشان‌دهنده کاهش پارامتر شبکه از $5/5^\circ \text{Å}$ به

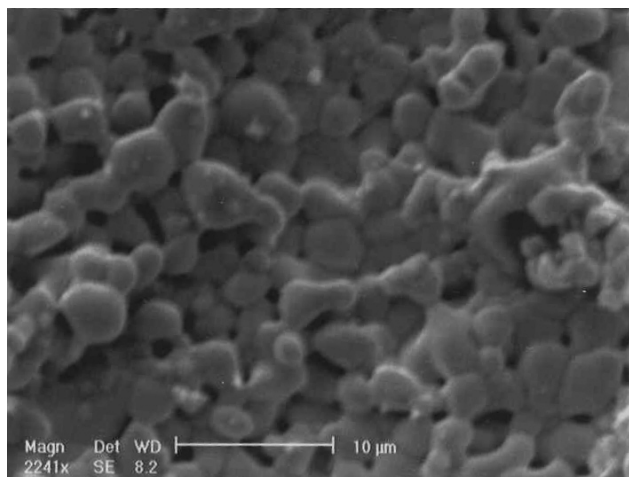


شکل ۱۶. نمودار MR برای نمونه‌های LSMO/xTiO_۳ در میدان ۸۰۰۰ اورستد و دمای ۷۷ کلوین.

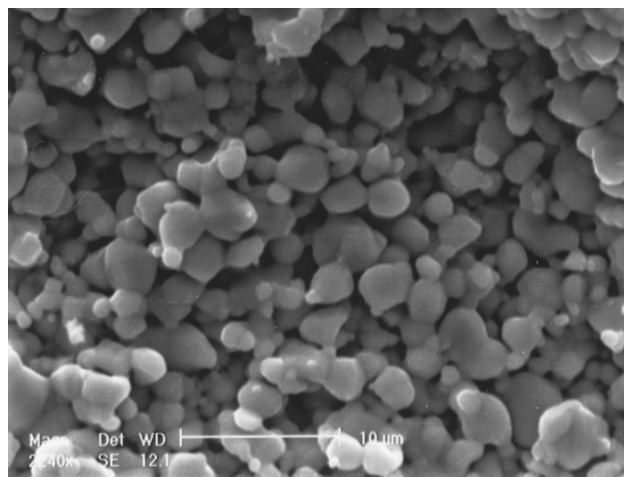


شکل ۱۷. الگوی پراش XRD نمونه‌های LSMO/xNiO.

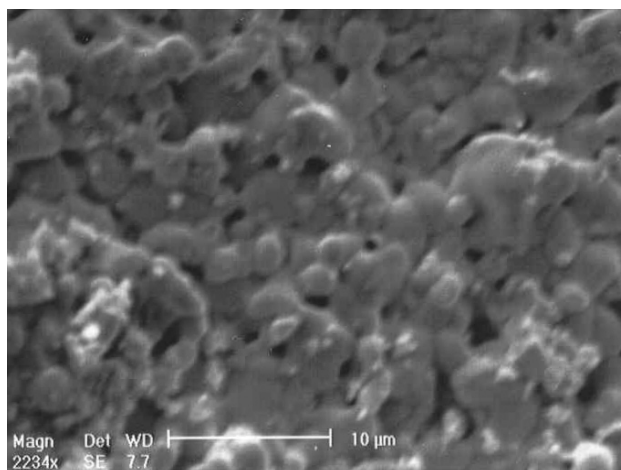
نمونه‌ها افزایش می‌یابد. علاوه بر این مشاهده می‌شود که مقدار MR به ازای میدانهای داده شده برای آلایشهای پایین، $0 \leq x \leq 2$ ، با افزایش میزان آلایش، افزایش پیدا می‌کند و برای آلایشهای بالاتر، $x \geq 3$ ، با افزایش میزان آلایش کاهش می‌یابد. این رفتار در شکل ۱۶ برای میدان خاص ۸۰۰۰ اورستد نشان داده شده است. در دمای ۷۷ کلوین، مقدار MR برای نمونه $x=2$ به مقدار بیشینه ۲۰ درصد می‌رسد. تونل‌زنی وابسته به اسپین و پراکندگی در مرزدهانه‌ها توجیهی است برای افزایش LFMR در آلایشهای پایین $x < 3$ ، در حالی که کاهش LFMR در $x \geq 3$ می‌تواند ناشی از تضعیف پدیده تبادل دوگانه به دلیل



شکل ۱۹- ب. تصویر SEM نمونه $\text{LSMO} / x\text{NiO}$ ، $x=3$.



شکل ۹- الف. تصویر SEM نمونه $\text{LSMO} / x\text{NiO}$ ، $x=0$.



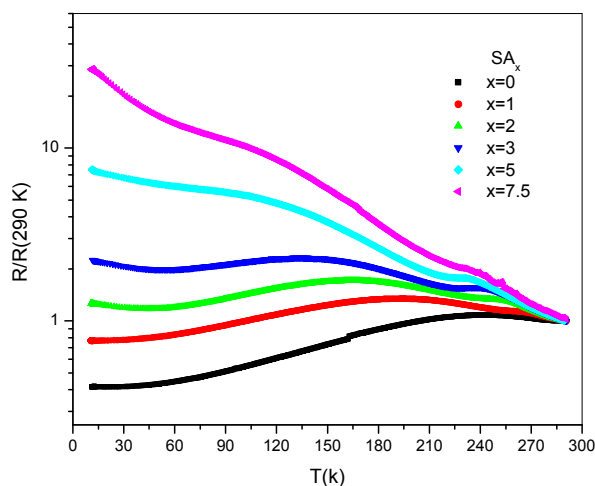
شکل ۱۹- پ. تصویر SEM نمونه $\text{LSMO} / x\text{NiO}$ ، $x=7/5$.

در بسامد 333Hz نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که همه نمونه‌ها دارای گذار پارامگناطیس — فرومگناطیس هستند. همچنین دمای گذار و مغناطش، با افزایش غلظت NiO کاهش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهد که جانشینی جزئی یون Ni^{2+} به جای یون Mn اثر برهم‌کنش تبادل دوگانه را که مابین یونهای Mn^{3+} و Mn^{4+} صورت می‌گیرد تضعیف می‌کند و نهایتاً T_c و مغناطش کاهش می‌یابد. دلیل دیگری برای افزایش پهنای گذار و کاهش مغناطش با افزایش مقدار آلیشی NiO ، به حضور NiO در مرزدانه‌ها برمی‌گردد. حضور NiO در سطوح دانه‌ها حالت‌های بی‌نظمی مغناطیسی را در سطح دانه‌ها افزایش می‌دهد و بنابراین مغناطش با افزایش NiO ، کاهش می‌یابد.

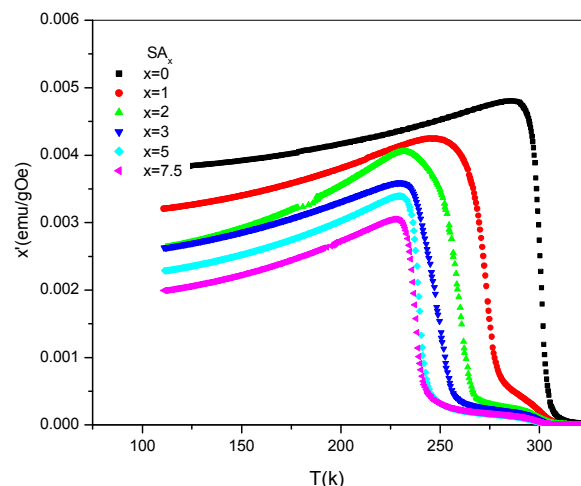
$7/5 \text{ } (\text{\AA} / 495)$ است. این بدان معنی است که مقداری از NiO با LSMO واکنش داده و Ni با شعاع یونی کوچکتر، جانشین یون Mn با شعاع یونی بزرگتر شده است.

شکل‌های (۱۹- الف، ۱۹- ب و ۱۹- پ) به ترتیب تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های 0% ، 3% و $7/5\%$ را نشان می‌دهند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در نمونه 0% ، مرزدانه‌ها تقریباً به وضوح دیده می‌شود. با افزایش میزان آلیش، یعنی در نمونه 3% ، حضور NiO در سطوح دانه‌ها آشکار می‌شود. این اثر در نمونه $7/5\%$ که میزان NiO بیشتر شده بهتر مشخص است.

شکل ۲۰ تغییرات بخش حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی متناوب نمونه‌های $\text{LSMO} / x\text{NiO}$ را در میدان ۶ اورستد و



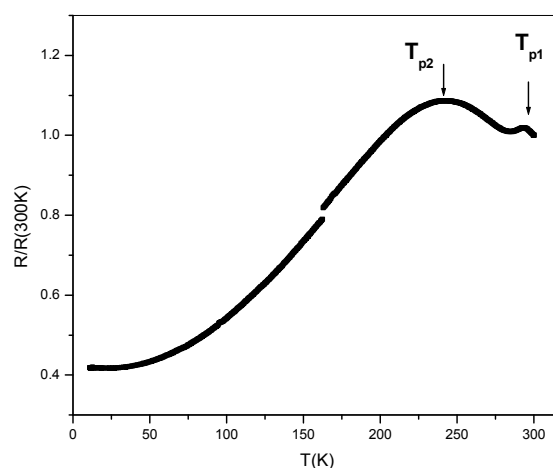
شکل ۲۲. منحنی تغییرات مقاومت بر حسب دما برای نمونه‌های LSMO/xNiO در میدان مغناطیسی صفر.



شکل ۲۰. منحنی تغییرات بخش حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی ac بر حسب دما برای نمونه‌های LSMO/xNiO در میدان ۶ اورستد و بسامد ۳۳۳ Hz.

نازک مگنیتایتهایی با ساختار پروسکایتی [۲۷] و نمونه‌های بس-بلور آنها [۲۲] دیده شده است. این رفتار را می‌توان توسط مدل ژانگ [۲۸] توضیح داد. در این مدل T_{p1} نشان دهنده دمای گذار ذاتی عایق - فلز است که نزدیک به دمای گذار پارامغناطیس - فرومغناطیس، T_c ، می‌باشد، اما قله موجود در دماهای پایین، نشان دهنده گذار فاز ذاتی عایق - فلز نیست و مربوط به آثار مرزدانه‌ای است.

شکل ۲۲ تغییرات مقاومت بر حسب دما را برای نمونه‌های LSMO/xNiO در میدان مغناطیسی صفر نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که T_{p1} و T_{p2} با افزایش میزان آلیش کاهش می‌یابد. همچنین افزایشی در مقاومت با آلیش NiO در ترکیب LSMO مشاهده می‌شود. رسانش به دو طریق در نمونه‌های LSMO/xNiO رخ می‌دهد. یکی رسانش مرزدانه‌ای و دیگری درون دانه‌ای است. علاوه بر این مقاومت مرزدانه‌ها به خاطر طبیعت نامنظمی که دارند بیشتر از مقاومت درون دانه‌هاست. آلیش NiO در نمونه‌های LSMO دو اثر متفاوت دارد. در نمونه‌های LSMO خالص خواص ترابردی الکتریکی از طریق تماس مستقیم دانه‌های LSMO رخ می‌دهد که این تماس مستقیم با آلیش عایق پادفرومغناطیس NiO تقلیل می‌یابد. با افزایش بیشتر مقدار NiO، مقداری از Niها به درون دانه می‌رود و جانشین Mn در شبکه LSMO می‌شود و باقیمانده آن



شکل ۲۱. منحنی تغییرات مقاومت الکتریکی dc بر حسب دما در میدان صفر برای نمونه LSMO/xNiO. $x=0$.

جایگزینی یون Ni^{2+} به جای یون Mn قبلا از نتایج XRD حاصل شده بود.

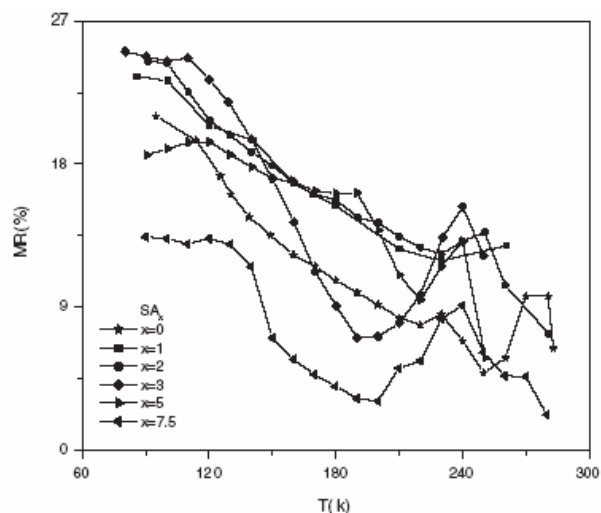
شکل ۲۱ تغییرات مقاومت الکتریکی جریان مستقیم بر حسب دما را برای نمونه ۰٪ در میدان مغناطیسی صفر نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود قله کوچکی در دمای T_{p1} که نزدیک به دمای کوری T_c است دیده می‌شود. همچنین قله پهن دومی در دمای T_{p2} که در زیر دمای T_c قرار دارد مشاهده می‌شود. این نوع رفتار در مرزدانه‌های لایه‌های

دلیل دیگر کاهش LFMR در آرایشهای بالاتر می‌تواند ضخیم شدن بیش از اندازه مرزدانه‌ها باشد.

تفاوتی که در ساخت نمونه‌های $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3 / x \text{NiO}$ با $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 / x \text{TiO}_2$ وجود دارد، تنها در مرحله سایش اولیه ترکیب LSMO است. در ترکیب $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 / x \text{TiO}_2$ با آسیاب دستی سایش داده شده، در حالی که LSMO در ترکیب $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3 / x \text{NiO}$ با آسیاب برقی ساییده شد. به نظر می‌رسد کوچکتر بودن اندازه دانه‌های $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3 / x \text{NiO}$ نسبت به $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 / x \text{TiO}_2$ باعث پیدایش دو قله در مقاومت و همچنین پیدایش بیشینه مقاومت در دماهای پایین است. پادرومغناطیس بودن ترکیب NiO آرایش $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3 / x \text{NiO}$ نسبت به غیرمغناطیسی بودن ترکیب TiO_2 در $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3 / x \text{TiO}_2$ می‌تواند خواص سطحی مرزدانه‌ها را بیشتر تحت تاثیر خود قرار دهد و آثار مربوط به خواص سطحی بهتر نمایان شود. در واقع قرار گرفتن ماده پادرومغناطیس NiO در فضای بین دو دانه فرومغناطیس LSMO، باعث می‌شود که جهت‌گیری گشتاورهای مغناطیسی آنها در خلاف جهت هم قرار بگیرند. لذا با اعمال میدان مغناطیسی گشتاورها هم جهت شده و تونل‌زنی اسپینی بهتر صورت می‌گیرد و مغناطیسی مقاومت به میزان بیشتری افزایش می‌یابد [۳۰-۳۲].

۴.۳. بررسی تاثیر آرایش $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ با LaMnO_3

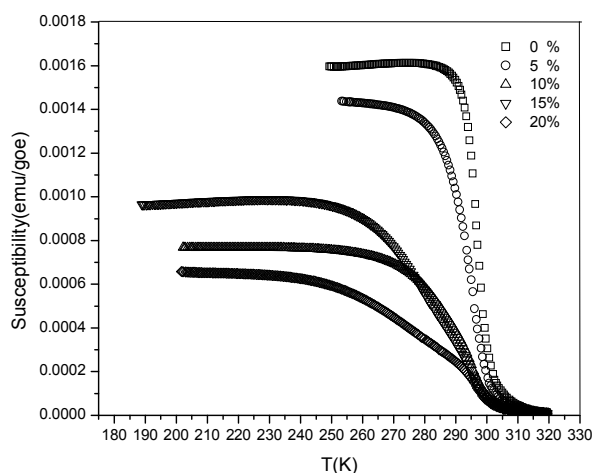
نتایج حاصل از پراش اشعه X برای نمونه‌های مختلف در شکل ۲۴ نشان داده شده است. قله‌های نشان داده شده مربوط به ساختار بلوری لوزی وجه ترکیب $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ هستند. با توجه به این که قله‌های اصلی دو ماده $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ و LaMnO_3 نزدیک به هم هستند در اثر افزایش ناخالصی تنها جابه‌جاییهای کمی در قله‌های نمودار دیده می‌شود و در نتیجه تغییر ساختار محسوسی مشاهده نمی‌شود. می‌توان نتیجه گرفت ناخالصیهای LaMnO_3 وارد ساختار بلوری $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$



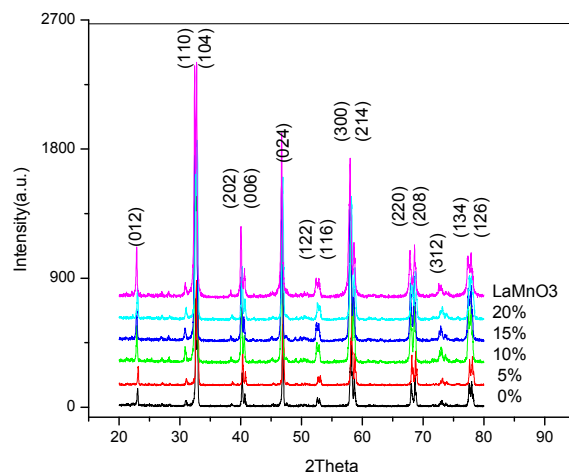
شکل ۲۳. منحنی تغییرات MR بر حسب دما برای نمونه‌های LSMO / x NiO در میدان مغناطیسی ۵۰۰۰ اورستد.

در مرزدانه‌ها می‌نشینند. اگر یون Ni جانشین یون Mn شود پدیده تبادل دوگانه تضعیف می‌شود. به همین دلیل T_{p1} کاهش می‌یابد و مقاومت با افزایش میزان آلاشی NiO، افزایش می‌یابد. همچنین حضور NiO در مرزدانه‌ها حالت بی‌نظمی در سطح دانه‌ها را افزایش می‌دهد و بنابراین T_{p2} کاهش می‌یابد. با مشاهده منحنی تغییرات مقاومت بر حسب دما، افزایش غیر قابل انتظاری در دماهای پایین در نمونه‌های آرایش داده شده مشاهده می‌شود. این نوع رفتار در منگنیت‌های با اندازه دانه‌های کوچک و همچنین در نمونه‌های فرومغناطیس نیم‌فلز مشاهده شده است که می‌توان آن را به مسدود شدن الکترواستاتیکی حامل‌های بار در مرزدانه‌ها ارتباط داد [۲۹].

شکل ۲۳ تغییرات مغناطیسی مقاومت بر حسب دما را برای نمونه‌های LSMO / x NiO در میدان مغناطیسی ۵۰۰۰ اورستد نشان می‌دهد. مقدار MR در آرایشهای $0 \leq x < 3$ برای نمونه‌های LSMO / x NiO با افزایش میزان آرایش افزایش یافته و با افزایش بیشتر میزان آرایش کاهش می‌یابد. تونل‌زنی وابسته به اسپین و پراکندگی اسپینی در مرزدانه‌ها پاسخی مناسب برای افزایش LFMR در $x \leq 3$ است، در حالی که کاهش LFMR در $x \geq 5$ ناشی از جانشینی یون Ni با یون Mn و تضعیف بیش از اندازه پدیده تبادل دوگانه است.



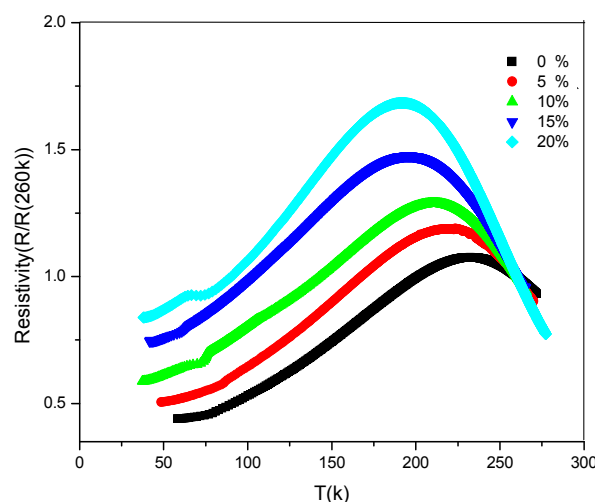
شکل ۲۵. تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌های $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3 / x \text{LaMnO}_3$ با دما.



شکل ۲۴. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3 / x \text{LaMnO}_3$.

گذار مغناطیسی با افزایش درصد ناخالصی افزایش یافته است. به نظر می‌رسد که حضور ماده فرومغناطیس LaMnO_3 در مرزخانه‌ها و سطوح دانه‌ها باعث افزایش بی‌نظمی اسپینی شده و خود عاملی برای پهن شدن گذار مغناطیسی می‌شود. اما ثابت ماندن دمای گذار نمونه‌ها بدین معنی است که LaMnO_3 با $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ واکنش نداده و وارد ساختار آن نشده است. شکل ۲۶ نمودارهای مقاومت الکتریکی بر حسب دما را برای نمونه‌های مختلف در غیاب میدان مغناطیسی نشان می‌دهد. همان‌طور که در این نمودارها دیده می‌شود، با کاهش دما نمونه‌ها در دماهای پایین، فلزگونه و در دماهای بالا، عایق‌گونه رفتار می‌کنند. دمای گذار عایق - فلز نمونه‌ها با افزایش میزان ناخالصی از ۲۳۲ K برای ۰٪ تا ۱۹۱ K برای ۲۰٪ کاهش می‌یابد. حضور LaMnO_3 به عنوان یک ماده عایق به عنوان فاز دوم در مرزخانه‌ها باعث افزایش بی‌نظمی اسپینی در مرزخانه‌ها می‌شود. این عامل باعث می‌شود که ساز و کار اصلی رسانش از طریق مرزخانه‌ها که تونل‌زنی وابسته به اسپین بین سطوح مرزخانه‌ها است، کاهش یابد که خود منجر به کاهش دمای گذار عایق - فلز می‌شود. همچنین مقدار مقاومت نیز با افزایش میزان ناخالصی افزایش پیدا می‌کند.

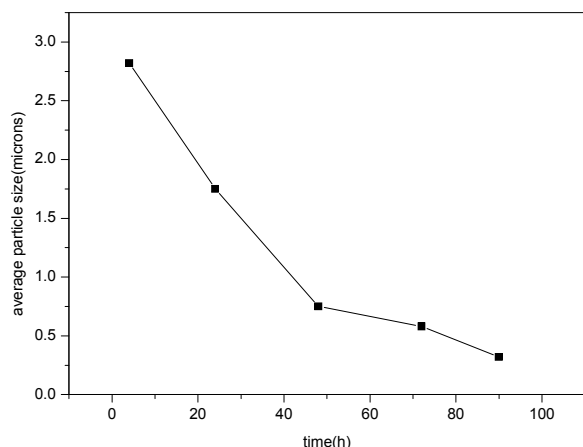
در شکل ۲۷ نمودار مغناطو مقاومت نمونه‌ها بر حسب دما رسم شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود



شکل ۲۶. تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌های $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3 / x \text{LaMnO}_3$ با دما.

نمی‌شوند. این نتیجه با توجه به پایین بودن دمای کلوخه‌سازی منطقی به نظر می‌رسد.

در شکل ۲۵ نمودار تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها با دما دیده می‌شود، که در فرکانس (Hz) ۳۳۳ و میدان ۱ اورستد اندازه‌گیری شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه‌ها در دمای بالا پارامغناطیس و در دمای پایین فرومغناطیس هستند و گذار از حالت پارامغناطیس به فرومغناطیس در همه نمونه‌ها دیده می‌شود. از مقایسه نمودارها درمی‌یابیم که دمای گذار نمونه‌ها چندان تغییر نکرده اما پهنای



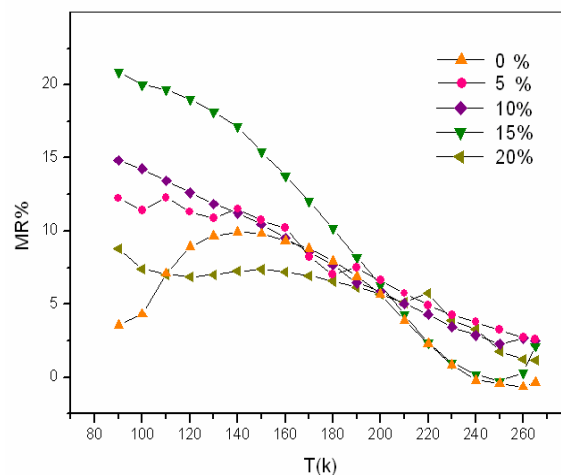
شکل ۲۸. طرح واره‌ای از توزیع اندازه ذرات $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ که در مدت زمان‌های مختلف آسیاب شده‌اند.

از ورود ناخالصی به مرز دانه‌ها کمتر خود را نمایان سازد و در نتیجه برای رسیدن به بیشینه مغناطوسمقاومت درصد بالایی، ۱۵٪ از ناخالصی مورد نیاز است. پایین بودن دمای کلوخه‌سازی نسبت به دمای کلوخه‌سازی نمونه‌های $\text{LSMO} / x \text{NiO}$ و $\text{LSMO} / x \text{TiO}_2$ در نتیجه عدم ورود ناخالصی به داخل دانه‌های فاز زمینه نیز می‌تواند دلیل دیگری برای رسیدن به مغناطوسمقاومت بیشینه باشد.

همان‌طور که قبلاً بحث شد، جانشینی Ni^{2+} و Ti^{4+} به جای یون Mn می‌توانست عاملی برای تضعیف مغناطوسمقاومت باشد. در رابطه با ترکیب $\text{LSMO} / x \text{ppy}$ این نکته را متذکر شدیم که ناخالصی در این ترکیب نیم‌رساناست، اما در بقیه ترکیبات عایق الکتریکی بود. همچنین دمای کلوخه‌سازی در این ترکیب به مراتب پایینتر از دیگر ترکیبات بود، در نتیجه برای رسیدن به بیشینه مغناطوسمقاومت درصد بالاتری از ناخالصی مورد نیاز است [۱۶ و ۳۴].

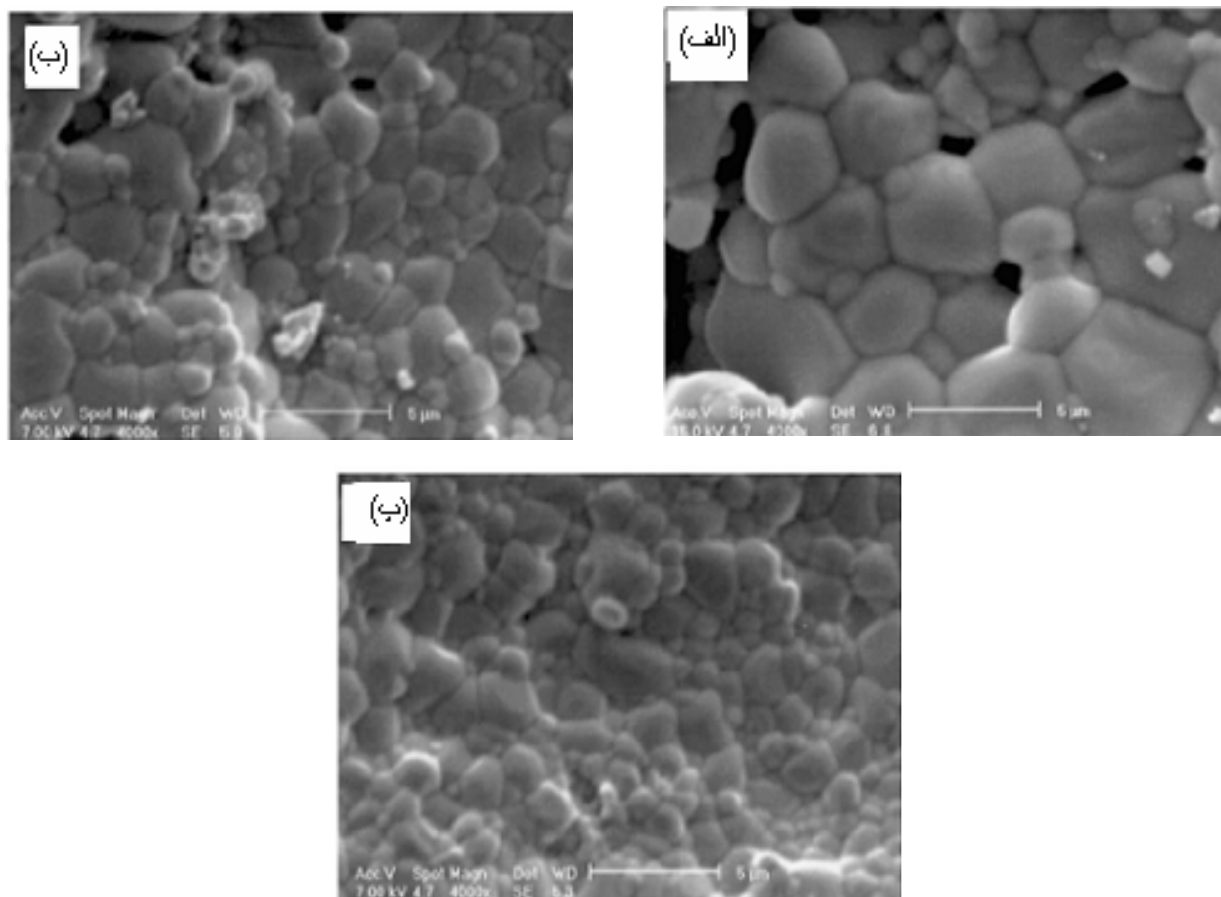
۵.۳. بررسی تأثیر اندازه دانه‌های $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ بر خواص ساختاری، الکتریکی و مغناطوسمقاومت

با استفاده از دستگاه آنالیز لیزری، اندازه دانه‌های نمونه‌های پودری ۱، ۴، ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۱۰۲ ساعت آسیاب شده را اندازه‌گیری و متوسط اندازه دانه‌ها همان‌طور که در شکل ۲۸ نشان داده شده است، به دست آمد. با توجه به شکل، کاهش



شکل ۲۹. تغییرات مغناطوسمقاومت نمونه‌های $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3 / x \text{LaMnO}_3$ با دما.

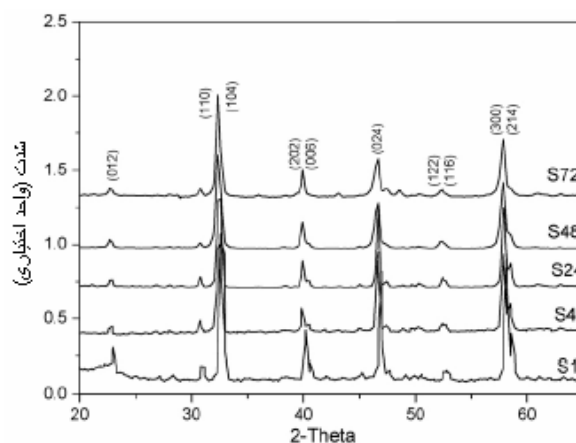
مغناطوسمقاومت در دمای پایین مربوط به آثار مرز دانه‌ای است [۳۳]. این نتایج نشان می‌دهد که مغناطوسمقاومت برای $x < 15\%$ درصد وزنی، با افزایش درصد ناخالصی افزایش می‌یابد. اما با افزایش میزان ناخالصی از ۱۵ درصد وزنی به بالا مغناطوسمقاومت در دماهای پایین کاهش می‌یابد. در نمونه‌های با درصد افزودنی کم، افزایش ناخالصی باعث بهبود بی‌نظمی اسپینی در مرز دانه‌ها می‌شود افزایش مغناطوسمقاومت به ازای درصدهای پایین افزودنی به این بهبود بی‌نظمی اسپینی در مرز دانه‌ها مربوط می‌شود. برای درصدهای بالاتر آرایش وجود مقادیر زیاد ناخالصی در مرز دانه‌ها باعث افزایش ضخامت مرز دانه‌ها و در نتیجه تضعیف تونل‌زنی وابسته به اسپین بین سطوح مرز دانه‌ها می‌شود که این باعث کاهش مغناطوسمقاومت است. در رابطه با ترکیب $\text{La}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3 / x \text{LaMnO}_3$ ، شبیه بودن ساختار بلوری فاز زمینه و ناخالصی باعث اصلاح بی‌نظمیهای ساختاری در سطوح دانه‌ها شده و ناخالصی می‌تواند اتصالات قوی با دانه‌های فاز زمینه ایجاد کند، همچنین فرومغناطیس بودن ترکیب باعث می‌شود تونل‌زنی وابسته به اسپین حتی در غیاب میدان هم صورت بگیرد. به نظر می‌رسد همین مسئله باعث کمتر شدن مغناطوسمقاومت بیشینه در این ترکیب نسبت به ترکیب $\text{LSMO} / x \text{NiO}$ باشد. همچنین در این ترکیب فرومغناطیس بودن ناخالصی و یکی بودن ساختار بلوری ناخالصی با فاز زمینه باعث می‌شود بی‌نظمی ناشی



شکل ۲۹. تصاویر SEM گرفته شده از نمونه های $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ که ۴۸، ۷۲ و ۲۴ ساعت آسیاب شده اند.

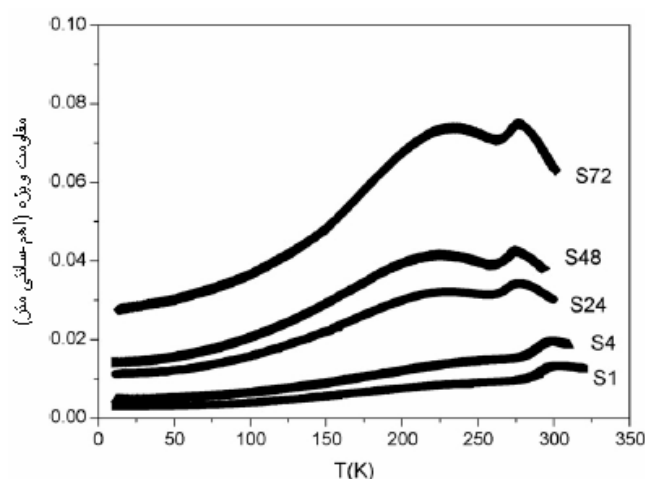
می دهد. کاهش اندازه دانه ها با افزایش زمان آسیاب حتی پس از کلوخه سازی نیز کاملاً مشهود است.

شکل ۳۰ نتایج پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه های حجمی را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود یک پهن شدگی در قله ها با افزایش زمان آسیاب (کاهش اندازه دانه ها) ظاهر شده است. با استفاده از مدل شرر و میزان افزایش پهنای قله ها، کاهش اندازه دانه ها را با افزایش زمان آسیاب می توان تخمین زد. شکل ۳۱ منحنی های مربوط به تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی متناوب نسبت به دما را برای نمونه های حجمی ۱، ۴، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت آسیاب شده نشان می دهد. مشاهده می شود که با کاهش اندازه دانه ها مغناطش نمونه ها نیز کمی کاهش می یابد. کاهش دمای گذار و مغناطش نمونه ها را می توان به وسیله مدل ژانگ توجیه کرد. به طور خلاصه، با کاهش اندازه دانه ها، نسبت سطح به حجم زیاد شده و بنابراین بخش

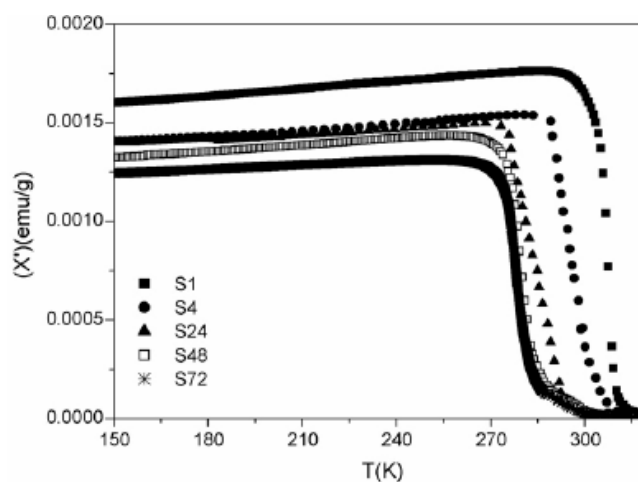


شکل ۳۰. الگوی XRD از نمونه های $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ که ۴۸، ۷۲ و ۲۴ ساعت آسیاب شده اند.

اندازه دانه ها با افزایش زمان آسیاب نمونه ها کاملاً مشهود است. شکل ۲۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه های حجمی ۱، ۴۸ و ۱۰۲ ساعت آسیاب شده را نشان



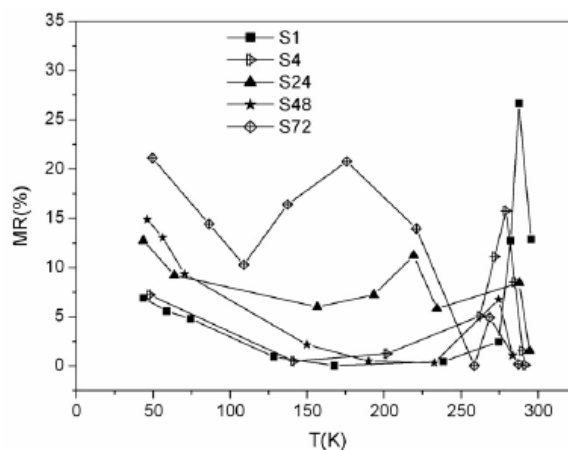
شکل ۳۲. تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌های $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-x}$ که ۱، ۴، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت آسیاب شده نسبت به دما.



شکل ۳۱. منحنی بخش حقیقی تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی متناوب نسبت به دما برای نمونه‌های حجمی $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-x}$ که ۱، ۴، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت آسیاب شده.

شکل ۳۲، تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌ها را نسبت به دما نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که کاهش اندازه دانه‌ها مقاومت نمونه‌ها را افزایش داده است. مطابق با مدل ژانگ در منحنیهای اندازه‌گیری شده دو قله نمایان است. با افزایش زمان آسیاب قله مربوط به مرز دانه‌ها بزرگتر شده و قله مربوط به گذار عایق - فلز (درون دانه‌ای) کوچکتر می‌شود. در واقع تونل زنی اسپینی در مرز دانه‌ها و بی‌نظمیهای اسپینی بین بدنه و سطح عامل این گونه رفتارهاست.

شکل ۳۳، تغییرات MR را بر حسب دما برای نمونه‌های ساخته شده در میدان ۵۰۰۰ اورستد نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که با کوچک شدن اندازه دانه‌ها LFMR افزایش می‌یابد. افزایش بی‌نظمیهای سطحی ناشی از کاهش اندازه دانه‌ها موجب افزایش LFMR با کوچک شدن اندازه دانه‌ها شده است [۲۲].



شکل ۳۳. تغییرات مغناطیسی مقاومت نمونه‌های $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-x}$ که ۱، ۴، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت آسیاب شده بر حسب دما در میدان ۵۰۰۰ اورستد.

سطحی که به لحاظ مغناطیسی بی‌نظم است، نقش بیشتری را در خواص نمونه‌ها بازی می‌کند و در نتیجه باعث کاهش دمای گذار و مغناطش نمونه‌ها می‌گردد.

مراجع

1. J B Goodenough, *Phys. Rev.* **100** (1994) 564-573.
2. C Zener, *Phys. Rev.* **82** (1991) 403-405.
3. P W Anderson and H Hasegawa, *Phys. Rev.* **100** (1955) 675-681.
4. E O Wollan and W C Koehler, *Phys. Rev.* **100** (1955) 545-563.
5. S Jin, et al., *J. Appl. Phys.* **76**(1994)6929-6933.
6. E Dagotto, T Hotta and A Moreo, *Phys. Reports*, **344** (2001)1-153.
7. E Dagotto, Springer-Verlag (2003).
8. A J Millis, P B Littlewood and B I Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995)5144-5147.
9. K Kubo and N Ohta, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **33** (1972)21.
10. J Kanamori, *J. Appl. Phys.*, **31** (1960)45-235.

- Nanotechnology*, **14** (2003)212-219.
24. L Yan, *Journal of Applied Physics*, **96**, 3(2004) 1568.
۲۵. م. اشراقی، ه. سلامتی، پ. کاملی، کنفرانس ماده چگال زنجان، مرکز تحصیلات تکمیلی در علوم پایه زنجان، (۱۳۸۵).
26. P Kameli, H Salameti, M Eshraghi, M Mohammadizadeh, *J. Appl. Phys*, **98** (2005)43908.
27. R Gross, L Alff, B Buchner, B H Freitag, C Hofener, J Klein, Lu Yafeng W Mader. J B Philipp, MS R Rao, P J Reutler, *Magn. Mater*, **211** (2000)150-159.
28. N Zhang, Dingyu Xing, Weiping Ding, and Du Youwei, *Phys. Rev. B*, **56** (1997)8138.
29. M Garcia. and F Guinea, *Phys. Rev. B*, **61** (2000)14 9549.
30. M Eshraghi, H Salamati and P Kameli, *J. Phys. Condens. Matter*, **18** (2006)8281.
31. M Eshraghi, H Salamati and P Kameli, *J. Alloys. Compund*, **437** (2006)22-26.
۳۲. م. اشراقی، ه. سلامتی، پ. کاملی، کنفرانس فیزیک ایران، (۱۳۸۵).
33. Y Tokura, "Colossal magnetoresistive oxide", *Interscience publisher*, Tokyo (2000).
34. P Kameli, H Salamati and M Hakimi, *J. Alloys. Compund*, **463** (2007) 18.
11. C N R Rao, and Raveau, world Scientific (1998).
12. L M Rodrigues-Martinez and J P, Attfield. *Phys. Rev. B*, **54** (1996)R15622-R15625.
13. P G Radoelli. et al., *Phys. Rev. Lett*, **75** (1995)4488-4491.
14. D Kumar, et al., *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 13666-13668.
۱۵. ن. صادقی، "خواص مغناطیسی ترکیبات شیمیایی"، انتشارات دانشگاه تهران (۱۳۴۸).
۱۶. م. حکیمی، پ. کاملی، ه. سلامتی، کنفرانس ماده چگال زنجان، مرکز تحصیلات تکمیلی در علوم پایه زنجان (۱۳۸۶).
17. R Von Helholt, et al., *Phys. Rev. Lett*. **71** (1993)2331.
18. K Chahara, et al., *Appl. Phys. Lett*. **63** (1993) 1996.
19. R Mahesh, R Mahendiran, A K Raychaudhuri, and C N R Rao, *Appl. Phys. Lett*, **68** (1996)2291.
20. H Y Hwang, S-W Cheong, N P Ong, and B Batlogg, *Phys. Rev. Lett*, **77** (1996)2041.
21. A E Berkowitz, J R Mitchell, M J Carey, A P Young, S Zhang, F E Spada, F T Parke, r A Hutten, and G Thomas, *Phys. Rev. Lett*, **68** (1992)3745.
22. P Kameli, H Salamati and A Aezami, *J. Alloys Compd*, **450**(2008)7-11.
23. M A Lopez L E Hueso and F Rivadulla,