

IRANIAN SOCIETY of  
CRYSTALLOGRAPHY  
and MINERALOGY

No. 2, 1385/2006 Fall & Winter

IRANIAN JOURNAL of  
CRYSTALLOGRAPHY  
and MINERALOGY

## Effect of substitution of cobalt on crystal structure and magnetoresistance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compositions, prepared by sol-gel technique

M. R. Alinejad, N. Tajabor, S. Masoomi

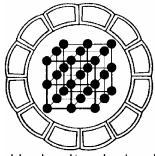
*Dept. of Physics, Faculty of Sciences, Ferdowsi Univ. of Mashhad, Iran.*

*E-mail: alinejad@ferdowsi.um.ac.ir*

(Received: 10/3/2006, received in revised form: 2/9/2006)

**Abstract:** The  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq X \leq 1$ ) Manganite-Cobaltites are synthesized by sol-gel method and their structural, electrical and magnetic properties are studied. After calcination over  $800^\circ\text{C}$ , all compounds were crystallized in the perovskite rhombohedral structure ( $R\bar{3}C$ , Space group). Due to nonstoichiometry, some traces of the  $\text{La}_2\text{O}_3$  phase were appeared in final samples. Resistivity measurements of the samples between 77 and 328 K revealed that resistivity at first decreased and then increased by increasing cobalt content. Also, magnetoresistance results in presence of external fields up to 1.5 T exhibit negative magnetoresistance in all samples. The colossal magnetoresistance effect has been observed in all samples except the samples without Mn. Variation of the resistivity and magnetoresistance of the samples with Co content are described based on three following mechanisms: spin scattering, charge compensation and distortion of metal-oxygen-metal bonds. Magnetoresistance behavior of the samples are evaluated based on (1) increased of the double exchange interaction, (2) increased probability of inter-grain tunneling of the carriers, and (3) decreased scattering of carriers from magnetic fluctuations mechanism in the presence of applied field,

**Keywords:** *Manganite- Cobaltite, Sol - gel,  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , Double exchange, Colossal magnetoresistance (CMR).*



انجمن بلورشناسی و کانی شناسی ایران

شماره ۲، پاییز و زمستان ۸۵، از صفحه ۴۱۳ تا ۴۳۰

مجله  
بلورشناسی  
و کانی شناسی  
ایران

## مطالعه اثر جانمایی کبالت بر ساختار بلوری و مغناطومقاومت ترکیبات $La_{0.75}Sr_{0.25}Mn_{1-x}Co_xO_3$ ، تهیه شده به روش سل - ژل

محمد رضا علی نژاد، ناصر تجبر، ساره معصومی

مشهد، پردیس دانشگاه فردوسی، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک  
پست الکترونیکی: [alinejad@ferdowsi.um.ac.ir](mailto:alinejad@ferdowsi.um.ac.ir)

(دریافت مقاله ۱۳۸۴/۱۲/۱۹، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۵/۶/۱۱)

**چکیده:** در این پژوهش خواص ساختاری، الکتریکی، و مغناطیسی منگاناتیت- کبالتیت های  $La_{0.75}Sr_{0.25}Mn_{1-x}Co_xO_3$  ( $0 \leq X \leq 1$ ) تهیه شده به روش سل - ژل، بررسی شدند. ساختار بلوری این ترکیبها در دمای اتاق به صورت فایرووسکایت لوزی رخ با گروه فضایی  $R\bar{3}C$  بوده است که پس از تکلیس در دماهای بالاتر از  $800^\circ C$  شکل می گیرد. به علت عدم موازنه عنصری، رگه هایی از فاز  $La_2O_3$  نیز در نمونه های نهایی دیده می شوند. اندازه گیری مقاومت ویژه الکتریکی نمونه ها در بازه دمایی ۷۷ تا ۳۲۸ K نشان داد که با افزایش جانمایی کبالت به جای منگنز، مقاومت ویژه الکتریکی نخست افزایش و سپس کاهش می یابد. همچنین اعمال یک میدان مغناطیسی به بزرگی  $1/5 T$  نشان داد که مغناطومقاومت در تمام نمونه ها منفی است. اثر مغناطومقاومت ابرغول آسا (CMR)، به جز در نمونه فاقد عنصر منگنز، در سایر نمونه ها مشاهده می شود. تغییرات مقاومت نمونه ها با میزان جانمایی عنصر کبالت براساس سه سازوکار پراکندگی اسپینی، جبران بار الکتریکی، و واپیچش پیوند فلز- الکترون- فلز توصیف می شود. از طرف دیگر، رفتار مغناطومقاومت نمونه ها بر اساس تقویت برهم کنش مبادله دوتایی در حضور میدان مغناطیسی، افزایش احتمال تونل زنی حاملها بین خوشه ها، و کاهش احتمال پراکندگی حاملها از بی نظمی های مغناطیسی مورد بحث قرار گرفت.

واژه های کلیدی: منگاناتیت - کبالتیت، سل - ژل،  $La_{0.75}Sr_{0.25}Mn_{1-x}Co_xO_3$ ، مبادله دوتایی، مغناطومقاومت ابرغول آسا (CMR).

#### مقدمه

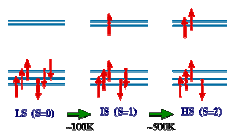
منگانائیتها خانواده‌ای از اکسیدهای منگنز با فرمول شیمیایی  $A_{1-y}B_yMnO_3$  هستند که در آنها A یک عنصر خاکی نادر سه ظرفیتی مثل  $La^{+3}$ ، و B یک فلز قلیایی دو ظرفیتی مثل  $Sr^{+2}$  است. طی دهه گذشته، ویژگیهای غیرمعمول و نمودار فاز پیچیده این ترکیبها توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده است که در مرجع [۱] مرور کاملی از آنها آورده شده است. در منگانائیتها، همبستگیهای گسترده‌ای بین درجات آزادی متنوعی مثل اسپین، بار، اربیتال، و شبکه بلوری وجود دارند که می‌توانند خاستگاه نظم‌های مختلفی مثل نظم اسپینی، نظم بار، و نظم شبکه‌ای باشند. همچنین برهم‌کنش‌های مهمی مثل برهم‌کنش الکترون-فونون، تبادل، هوند، و جان‌تلاز، غالباً و به شدت با هم در رقابت‌اند. این عوامل، خاستگاه سرشتیهای بسیاری در منگانائیتها را تشکیل می‌دهند که مغناطومقاومت از مهم‌ترین آنهاست. این سرشتی اساس کار نوکهای مغناطیسی، حافظه‌های مغناطیسی، ضبط مغناطیسی، احساسگرهای میدان مغناطیسی، و کلیدزنی مغناطیسی است. از دیگر کاربردهای مهم منگانائیتها، استفاده از آنها به عنوان کاند در پیل‌های سوختی اکسید جامد است که ترکیب  $La_{1-y}Sr_yMn_{1-x}Co_xO_3$ ، از جمله کاتدهای خوب شناخته شده است [۲].

ترکیبهای  $La_{1-y}Sr_yMnO_3$  و  $La_{1-y}Sr_yCoO_3$  از این نظر که با ایجاد حفره در آنها (یعنی با تبدیل  $Co^{+4}$  و  $Mn^{+4}$  به  $Co^{+3}$  و  $Mn^{+3}$ ) فرومغناطیس می‌شوند، با هم مشابه‌اند. اما خاستگاه مغناطومقاومت در این دو ترکیب کاملاً متفاوت است که به پیکربندی‌های اسپینی مختلف یونهای کبالت مربوط می‌شود [۳]. در واقع مغناطومقاومت منفی منگانائیتها ریشه در برهم‌کنش تبدالی دوتایی در زنجیره  $Mn^{+3}-O-Mn^{+4}$  دارد که یونهای  $Mn^{+4}$  به واسطه نشستن Sr به جای La شکل می‌گیرند و هر دو یون در حالت اسپینی بالای خود قرار دارند. در مقابل، مغناطومقاومت منفی کبالتائیتها ناشی از رشد خوشه‌های فرومغناطیسی در حضور میدان خارجی و در نتیجه افزایش احتمالی نفوذ حاملها بین آنهاست. هر خوشه فرومغناطیس متشکل از یک یا چند یون  $Co^{+4}$  در حالت اسپینی پایین (LS) است که با کاتیونهای  $Co^{+3}$  در حالت اسپینی متوسط (IS) پوشیده شده‌اند.<sup>۱</sup>

۱- کبالت بسته به دما یکی از سه حالت اسپینی مختلف زیر را اختیار می‌کند (LS: Low-spin State, IS: Intermediate-spin State, HS: High-spin State).

اگر توجه شود که مغناطومقاومت اشباعی منگانات تنها در میدانهای نسبتاً شدید ( $H > 1 T$ ) و کبالتایت در میدانهای ضعیفتر ( $H < 1 T$ ) [۱] شکل می‌گیرد، می‌توان انتظار داشت که با نشاندن Co به جای Mn و حضور همزمان هر دو عامل بالا، امکان مشاهده مغناطومقاومت بزرگ در میدانهای نسبتاً ضعیفتر فراهم شود. این انتظار ما را بر آن داشت تا خواص مغناطوترابری ترکیبهای کبالتایت-منگانات را به طور اصولی بررسی کنیم. پیش از این، خواص ساختاری [۴ تا ۷]، مغناطیسی [۸ تا ۱۲] و ترابری [۱۰ تا ۱۷] این ترکیبها در بازه-های ترکیبی محدودی مطالعه و گزارش شده است. اما، مغناطومقاومت نمونه‌های  $Mn_{1-x}Co_xO$  در تمام بازه ترکیبی ( $0 \leq x \leq 1$ ) در مراجع مشاهده نشد. اندازه‌گیری مغناطومقاومت نمونه‌های غیر موازنه‌ای اینچنین (یعنی در حالی که در نمونه موازنه، مجموع شاخصهای La و Sr باید برابر با یک باشد ولی در اینجا داریم:  $0.75 + 0.2 = 0.95 < 1$  که دارای ریزساختار ویژه‌ای هستند [۱۸])، که می‌تواند دربردارنده اطلاعات بی‌نظیری باشد که از نظر علمی و کاربردی بسیار با اهمیتند، به ویژه وقتی که نمونه‌ها به روش سل - ژل تهیه شده باشند.

در واقع، منگانات - کبالتایت‌های کپه‌ای معمولاً به یکی از دو روش واکنش در فاز جامد یا سل - ژل ساخته می‌شوند. با توجه به برتریهای روش سل - ژل نسبت به روشهای دیگر، از جمله تولید پودر اولیه بسیار ریز، همگن، مراحل ساخت کمتر، و به ویژه بی‌نیازی از آسیاب‌کاری‌های طولانی، معمولاً روش سل - ژل ترجیح داده می‌شود [۱ و ۱۹]. در روش سل - ژل، نخست پودر عناصر اولیه در یک حلال مناسب حل می‌شوند. سپس یک عامل کمپلکس‌ساز با کاتیون‌ها پیوند هیدروژنی ضعیف تشکیل می‌دهد. گاهی یک عامل پلیمرساز نیز به این مجموعه افزوده می‌شود که با قطبی کردن کمپلکس‌ها، آنها را به شکل زنجیره‌های پلیمری به هم وصل کرده و حالت کلوییدی ژل مانندی را به وجود می‌آورد. با گرمادهی محلول، پایه‌های هیدروکربنی تشکیل دهنده زنجیره‌های پلیمری به صورت گاز خارج شده و یونها با شعاع‌های مناسب در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. این توزیع همگن از یونهای فلزی، زمینه تشکیل سریعتر ترکیب مورد نظر در دمایی نسبتاً پایینتر را فراهم می‌آورد.



## روش کار

برای ساخت ۱۰ gr ترکیب  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  با  $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$  مواد اولیه لازم مطابق جدول ۱ انتخاب شدند. در ساخت نمونه‌ها به روش سل - ژل، نخست ۱۵۰cc آب مقطر در حمام آب گرم با دمای  $40^\circ\text{C}$  یون زدایی شد. سپس با یک همزن مغناطیسی که محلول هم‌زده می‌شد، به ترتیب مقادیر مناسب اسید سیتریک (معادل با دو برابر مولی یونهای فلزی)، اکسید لانتانیم، نیترات استرانسیم، نیترات منگنز، و نیترات کبالت به آن اضافه شدند. برای حل اکسید لانتانیم، از اسید نیتریک رقیق استفاده شد. سپس مقداری مناسب اتیلن گلیکول به عنوان عامل پلیمرساز، قطره قطره به این محلول اضافه شد. پس از شفاف شدن محلول، دمای آن به  $70^\circ\text{C}$  افزایش داده شد تا نمونه تقریباً خشک شود. آنگاه عملیات خشک‌سازی کامل به مدت ۴ ساعت در کوره‌ای در دمای  $400^\circ\text{C}$  انجام گرفت. پودر به دست آمده به مدت ۲ ساعت در دمای  $600^\circ\text{C}$  تصفیه و به دنبال آن به مدت ۶ ساعت در دمای  $800^\circ\text{C}$  کلسینه شد. پس از فشرده‌سازی زیر فشار  $200\text{MPa}$  و تولید قرص‌هایی به قطر ۸ mm، نمونه‌های به دست آمده به مدت ۶ ساعت در دمای  $1100^\circ\text{C}$  تفجوشی شدند. مراحل ساخت نمونه‌ها در شکل ۱ ارائه شده است. شرایط ساخت بر اساس اطلاعات ارائه شده در مراجع انتخاب و به روش سعی و خطا تنظیم شدند [۱۹ تا ۲۱].

ساختار بلوری و ترکیب فازی نمونه‌ها به روش پراش پرتو X با تابش  $\text{Mo-K}\alpha$  ( $\lambda = 0.7093\text{\AA}$ ) بررسی شدند. تحلیل الگوهای پراشی برای تعیین پارامترهای شبکه بلوری، با نرم افزار Celref انجام گرفت. ورودی این نرم‌افزار، مکان قله‌های پراشی براگ است که پس از انتخاب گروه فضایی مناسب، پارامترهای شبکه بلوری با دقت بهتر از ۰/۰۱ توسط نرم‌افزار قابل محاسبه است.

مقاومت ویژه الکتریکی و مغناطومقاومت نمونه‌ها به روش چارسوزنی اندازه‌گیری شدند. اتصالات الکتریکی مورد نیاز برای این اندازه‌گیریها با چسب نقره صورت گرفت.

جدول ۱ مقدار مواد اولیه انتخاب شده برای ساخت ۱۰ gr از ترکیبات  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  با  $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ .

x	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (gr)	$C_7H_4(OH)_2$ (milt)	$H_2O$ (milt)	$La_2O_3$ (gr)	$Sr(NO_3)_2$ (gr)	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (gr)	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (gr)
x=۰٫۰	۲۹٫۱۸	۱۹٫۴۲	۱۵۰	۴٫۳۵	۱٫۵۱	۸٫۹۴	۰٫۰
x=۰٫۲	∥	∥	∥	∥	∥	۷٫۱۵	۲٫۰۷
x=۰٫۴	∥	∥	∥	∥	∥	۵٫۴۶	۴٫۱۴
x=۰٫۶	∥	∥	∥	∥	∥	۳٫۵۷	۶٫۲۲
x=۰٫۸	∥	∥	∥	∥	∥	۱٫۷۹	۸٫۲۹
x=۱٫۰	∥	∥	∥	∥	∥	۰٫۰	۱۰٫۳۶

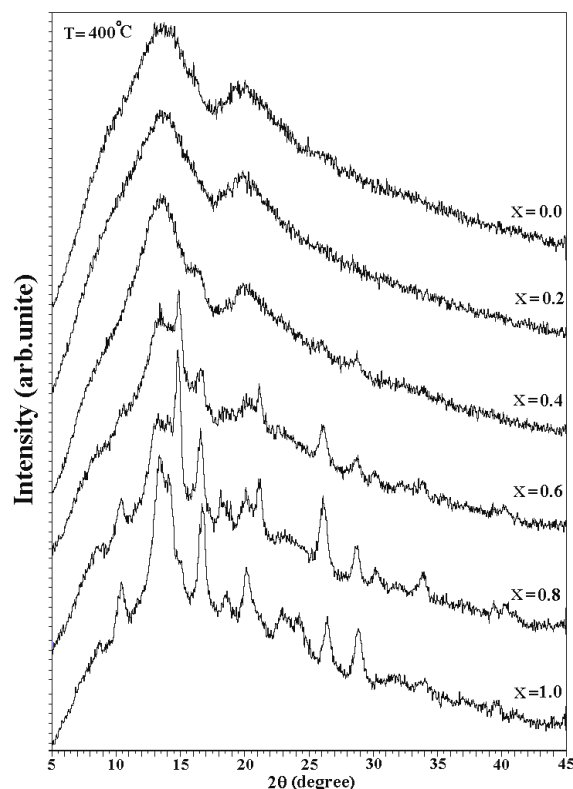


شکل ۱ نمودار مراحل ساخت نمونه‌ها.

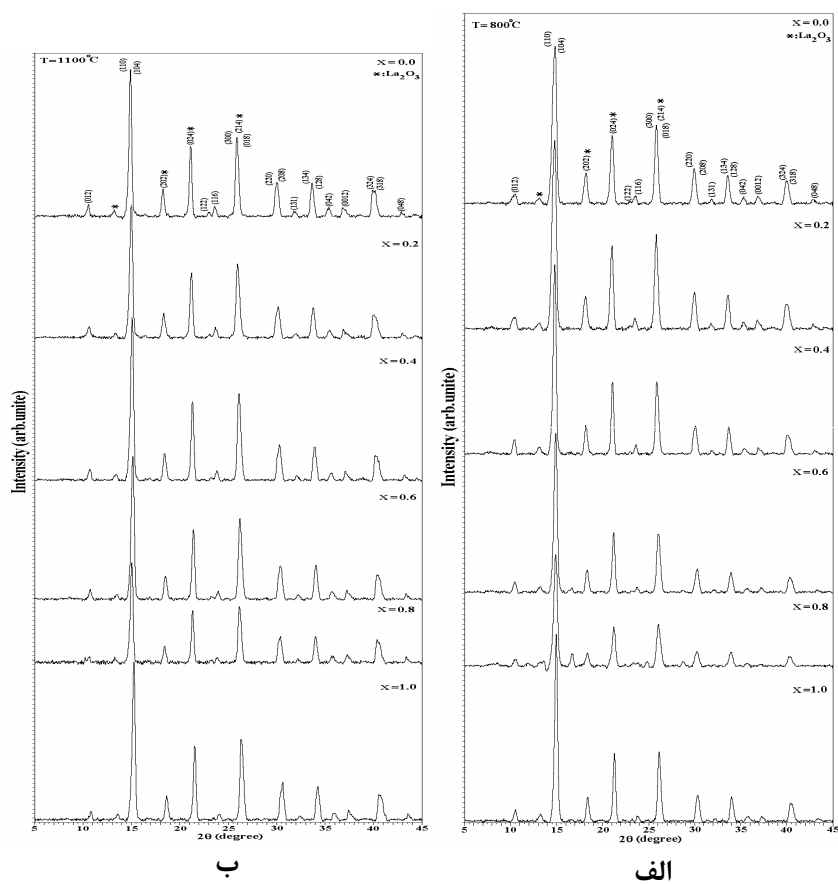
نتایج بررسیهای ساختاری

الگوی پراش پرتو X ترکیب  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  با  $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$  پس از خشک‌سازی در دمای  $400^\circ\text{C}$ ، تکلیس در دمای  $800^\circ\text{C}$ ، و تفجوشی در دمای  $1100^\circ\text{C}$  در شکل‌های ۲ و ۳ ارائه شده‌اند. شکل ۲ نشان دهنده وجود یک زمینه آمورف در پودرهای خشک شده در دمای  $400^\circ\text{C}$  است. در سه نمونه اول که مقدار Mn بیشتر است، این فاز آمورف با فاز بلوری خاصی همراهی نمی‌شود در حالی که در سه نمونه آخر، فاز لوزی رخ به میزان جزئی شکل گرفته است. این پدیده نشان می‌دهد که وجود کبالت، دمای تشکیل فاز پرووسکایت مورد نظر را کاهش داده است. نتایج به دست آمده از گرماسنجی دیفرانسیلی (DTA-TGA) در مرجع [۸] نیز این اثر جانمایی کبالت را تأیید می‌کنند. این نتیجه می‌تواند ناشی از الکترون‌گاتیویته بیشتر کبالت (۱/۸۸) نسبت به منگنز (۱/۵۵) و نیز پایین‌تر بودن انرژی آنتالپی تشکیل پیوند Co-O ( $348.5 \text{ kJ/mol}$ ) در مقایسه با Mn-O ( $402.9 \text{ kJ/mol}$ ) باشد. با توجه به شکل ۳-الف می‌توان گفت که پس از تکلیس در دمای  $800^\circ\text{C}$ ، ساختار بلوری پرووسکایت لوزی رخ با گروه فضایی  $R\bar{3}C$  در همه نمونه‌ها شکل گرفته است. با توجه به این که دمای تشکیل فاز پرووسکایت در منگانایته‌های ساخته شده به روشهای دیگر (مثل واکنش حالت جامد) بالاتر از  $1000^\circ\text{C}$  گزارش می‌شود [۱ و ۴]، کاهش حدود ۲۰ درصد دمای تشکیل فاز پرووسکایت در پودرهای آماده شده به روش سل-ژل از نظر کاربردی بسیار با ارزش است. این نتیجه می‌تواند ناشی از سرعت بیشتر نفوذ یونهای فلزی که به طور همگن توزیع شده‌اند، در ذرات بسیار ریز موجود در محصول سل-ژل باشد.

پارامترهای شبکه بلوری فاز پرووسکایت که بر اساس الگوهای پراش حاصل از نمونه‌های تفجوشی شده در شکل ۳-ب محاسبه شده‌اند، در جدول ۲ ارائه شده است. همچنین، تغییر این پارامترها با میزان ناخالصی کبالت نیز در شکل ۴ رسم شده است. با توجه به شعاع کوچکتر یونهای کبالت نسبت به منگنز (جدول ۳) انتظار می‌رود که با نشانیدن کبالت به جای منگنز، ثابتهای شبکه بلوری کاهش یابند که این امر با نتایج به دست آمده در این کار پژوهشی سازگار است.



شکل ۲ الگوهای پراش پرتو X ( $\lambda = 0.7093$ ) ترکیب  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  به ازای مقادیر مختلف X، پس از خشکاندن در دمای  $400^\circ\text{C}$ .

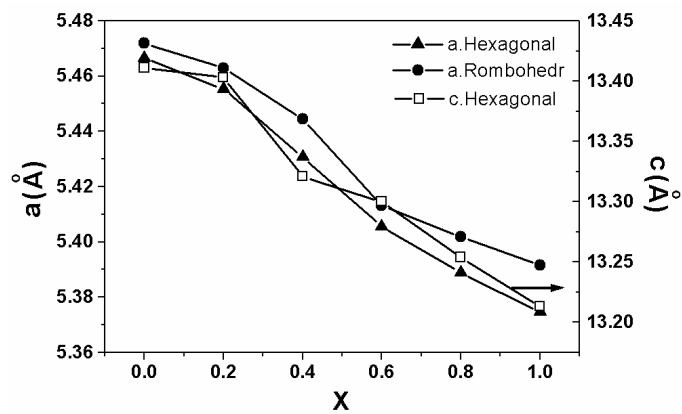




شکل ۳ (الف) الگوی پراش پرتو X پس از تکلیس در دمای  $800^{\circ}\text{C}$ . (ب) طرح پراش پرتو X پس از تفجوشی در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$ .

جدول ۲ پارامترهای شبکه لوزی رخ با گروه فضایی  $R\bar{3}C$  براساس بردارهای پایه ششگوشی و لوزی رخ.

نام ترکیب	براساس محوره‌های ششگوشی			براساس محور لوزی رخ لوزی رخ	
	a (Å)	c (Å)	v (Å) <sup>۳</sup>	a (Å)	v (Å) <sup>۳</sup>
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$	۵,۴۶۶۵	۱۳,۴۱۱۰	۳۴۷,۰۶۲	۵,۴۷۱۹	۱۱۵,۶۴۰
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$	۵,۴۵۵۳	۱۳,۴۰۲۹	۳۴۵,۴۳۰	۵,۴۶۲۹	۱۱۴,۸۹۲
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	۵,۴۳۰۷	۱۳,۳۲۰۹	۳۴۰,۲۲۸	۵,۴۴۴۴	۱۱۳,۸۲۴
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_3$	۵,۴۰۵۵	۱۳,۳۰۰	۳۳۶,۵۵۰	۵,۴۱۳۱	۱۱۳,۱۱۲
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.125}\text{Co}_{0.875}\text{O}_3$	۵,۳۸۸۸	۱۳,۲۵۳۷	۳۳۳,۳۰۸	۵,۴۰۱۸	۱۱۱,۲۱۳
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$	۵,۳۷۴۸	۱۳,۲۱۳۱	۳۳۰,۵۶۶	۵,۳۹۱۶	۱۱۱,۱۱۰



شکل ۴ تغییرات پارامترهای شبکه بلوری با میزان ناخالصی کبالت، محاسبه شده بر اساس بردارهای پایه ششگوشی و لوزی رخ.

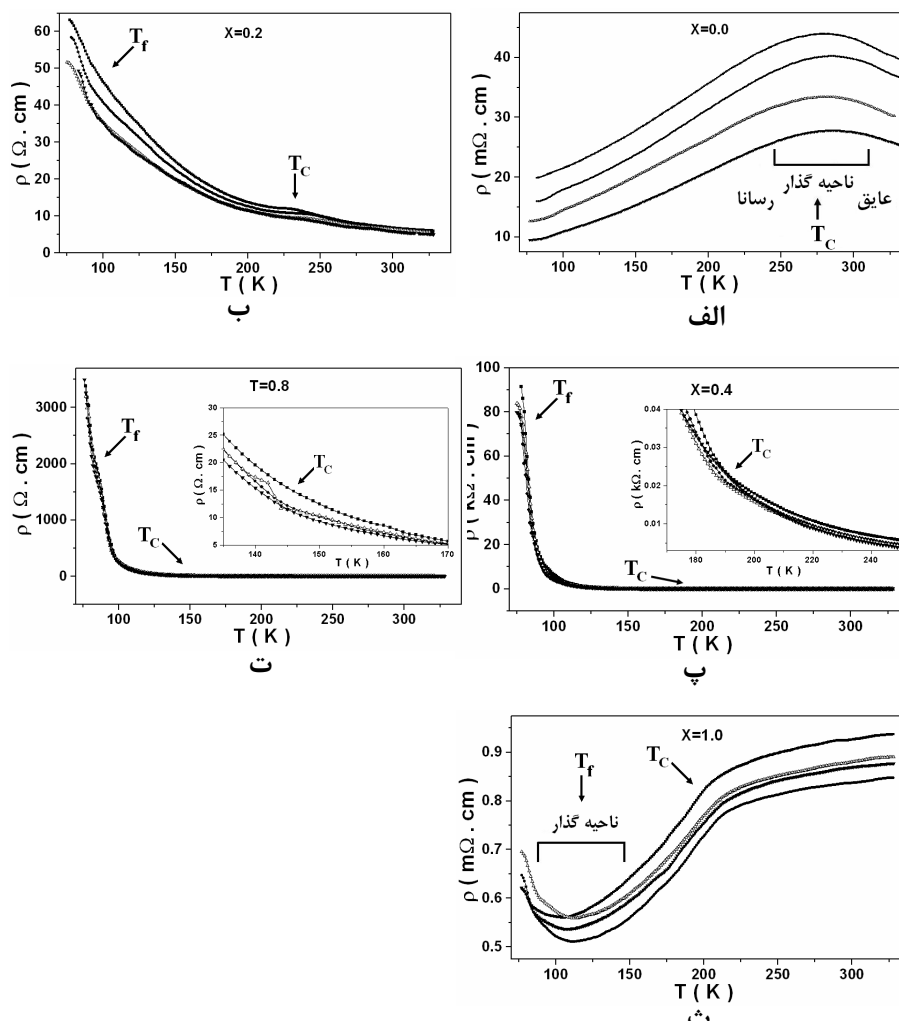
جدول ۳ شعاع یونی Mn و Co [۱۴].

نام یون	شعاع یونی (Å)
(IS) $\text{Co}^{+3}$	۰.۵۴۵
(HS) $\text{Co}^{+3}$	۰.۶۱۸
(HS) $\text{Co}^{+4}$	۰.۵۳
$\text{Mn}^{+3}$	۰.۶۴۵
$\text{Mn}^{+4}$	۰.۵۳

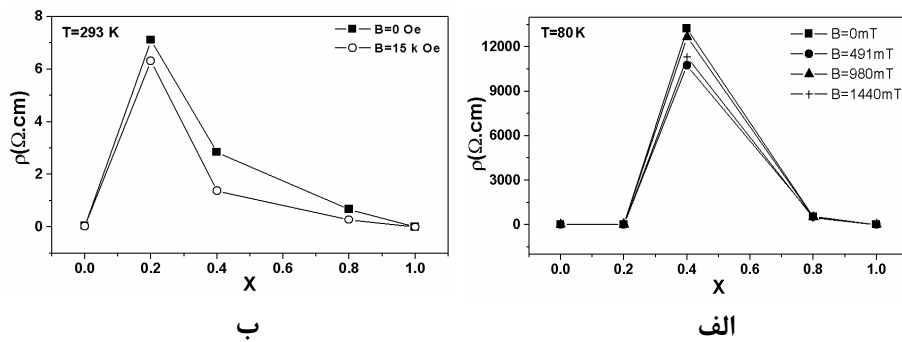
### نتایج اندازه‌گیری‌های الکتریکی

وابستگی دمایی مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. مقایسه منحنی‌های مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد که با نشان دادن کبالت به جای منگنز، مقاومت الکتریکی نخست افزایش و سپس کاهش می‌یابد. این نتیجه در شکل ۶ که تغییرات مقاومت ویژه الکتریکی با میزان ناخالصی کبالت در دمای اتاق ۸۰K را نشان می‌دهد نیز دیده می‌شود. این پدیده را می‌توان بر اساس سه سازوکار زیر توضیح داد:

۱- با نشان دادن Co به جای Mn در پیوندهای Mn-O-Mn، زاویه پیوند از حالت خطی (۱۸۰ درجه) واپیچیده می‌شود. گرچه این واپیچش‌ها آنقدر بزرگ نیستند که ساختار لوزی‌رخ را تغییر دهند، اما موجب افزایش پراکندگی حامل‌های جریان و در نتیجه افزایش مقاومت ویژه الکتریکی می‌شوند. با افزایش میزان جانمایی به نحوی که چگالی تعداد یونهای کبالت بیشتر از منگنز شود، تعداد پیوندهایی که دارای شکل خطی Co-O-Co هستند به تدریج افزایش و در نتیجه مقاومت ویژه الکتریکی کاهش می‌یابد.



شکل ۵ بستگی دمایی مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌های  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  و مقادیر  $x$  مشخص شده روی هر شکل که در حضور میدانهای مغناطیسی خارجی ثابت اندازه‌گیری شده‌اند به پارامغناطیس و  $T_f$  دمای گذار حالت اسپین کم به حالت اسپین متوسط کبالت را نشان می‌دهد. ( $H = 0 \text{ Oe}$ : ■,  $H = 5 \text{ kOe}$ : ●,  $H = 10 \text{ kOe}$ : △,  $H = 15 \text{ kOe}$ : ▼, TC دمای گذار فرومغناطیس



شکل ۶ وابستگی مقاومت ویژه الکتریکی به مقدار کبالت در دو دمای  $293 \text{ K}$  و  $80 \text{ K}$ .

۲- آرایش پادموازی گشتاور مغناطیسی یونهای کبالت و منگنز نسبت به هم نشان می‌دهد که سازوکار برهم‌کنش مبادله دوتایی<sup>۲</sup> برای پیوندهای ناهم‌جنس Mn-O-Co فعال نیست [۸]. لذا افزایش پیوندهای نامتجانس با افزایش مقاومت ویژه الکتریکی همراه است.

۳- با نشاندن Co به جای Mn، حاملهای جریان به تدریج از حفره به الکترون تغییر می‌یابند به نحوی که فرایند باز ترکیب و جبران حاملها<sup>۳</sup> رخ می‌دهد [۷ و ۱۵]، در نتیجه تعداد حاملها کاهش یافته و مقاومت ویژه الکتریکی افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر میزان ناخالصی کبالت، تعداد الکترونها نسبت به حفره‌ها بیشتر می‌شود که افزایش تعداد حاملها و کاهش مقاومت ویژه الکتریکی را در پی دارد.

چنانکه در شکل ۵ دیده می‌شود، مقاومت ویژه همه نمونه‌ها در دمای گذار فرو به پارامغناطیس ( $T_C$ ) با تغییراتی همراه است که این تغییرات در منحنی‌های مربوط به نمونه‌هایی با مقاومت ویژه کوچکتر بهتر دیده می‌شوند. افزون بر این، در حالی که مقاومت ویژه نمونه‌های  $x = 0.2$  و  $0.4$ ،  $0.8$  در سرتاسر بازه دمایی ۷۷ تا  $300\text{K}$  رفتاری نیمرساناگونه دارد، اما شکل ۵-الف نشان دهنده یک گذار فاز رسانا به نیمرسانا با افزایش دما در نمونه  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  در حدود  $T_C = 278\text{K}$  است که با نتایج پیشین سازگار است [۹ و ۱۲]. در واقع رفتار فلزی، ریشه در نظم فرومغناطیسی حاصل از برهم‌کنش مبادله دوتایی دارد که در نمونه‌های  $x = 0.2$  و  $0.4$ ،  $0.8$  با پیوندهای نامتجانس Mn-O-Co، بسیار ضعیف است. در نمونه منگنات فاقد کبالت ( $x = 0$ ) نیز با افزایش دما و در نتیجه افزایش تحرک حاملها، این نظم به تدریج ضعیف می‌شود و در دماهای بالاتر از دمای گذار  $T_C$  عملاً از بین می‌رود. همزمان با حذف برهم‌کنش مبادله دوتایی، رفتار نیمرسانا گونه سرشتی منگناتیتها ظاهر می‌شود. با وجود این، رفتار مقاومت ویژه نمونه کبالتیت ( $x = 1$ ) در دو سوی دمای  $T_C$  رساناگونه است زیرا سازوکار برهم‌کنش تبدلی در این ترکیب از نوع بلندبرد RKKY است که به واسطه قطبش الکترونها نوار رسانش شکل می‌گیرد [۱۰ و ۱۵].

از سوی دیگر، دو دمای گذار  $T_C$  و  $T_f$  در منحنی مقاومت ویژه نمونه‌های  $0.2$ ،  $0.4$ ،  $0.8$  در شکل‌های ۵-ب تا ۵-ت دیده می‌شوند. این دو به ترتیب با دمای گذار فرو به پارامغناطیس، و دمای گذار بین حالت‌های اسپینی مختلف کبالت قابل مقایسه هستند [۱۰ و ۱۱]. نتایج قبلی پیرامون ترکیبات ناموازنه‌ای همچون نمونه‌های حاضر نشان داده‌اند که

<sup>2</sup>- Double exchange

<sup>3</sup>- Charge compensation and charge recombination.

در دماهای پایین تر از  $T_C$ ، خوشه‌های فرومغناطیس (مربوط به برهم‌کنش مبادله دوتایی یونهای همنام) در زمینه‌ای از فاز پادفرومغناطیس (مربوط به برهم‌کنش آبرتبادلی یونهای ناهمنام) حضور دارند که در دماهای بالاتر از  $T_C$  بر اثر ارتعاشهای گرمایی بی‌نظم می‌شوند و فاز پارامغناطیس شکل می‌گیرد [۱۸ و ۲۲]. گرچه خوشه‌های فرومغناطیس رسانا هستند اما فراوانی آنها تابعی از مقدار کبالت موجود در نمونه است. در این شرایط، مقاومت ویژه نمونه‌ها بیشتر تابعی از رفتار الکتریکی فاز زمینه و نیز احتمال تونل‌زنی حاملهای جریان بین خوشه-هاست، که اولی رفتار نیم‌رساناگونه و دومی رساناگونه را گسترش می‌دهد. لذا با توجه به شکل ۵ می‌توان گفت، در حالی که رفتار خوشه‌ها در مقاومت ویژه نمونه‌های ۱ و  $x = 0$  در  $T < T_C$  غالب است، اما رفتار مقاومت ویژه نمونه‌های دیگر در این ناحیه دمایی بیشتر متأثر از فاز پادفرومغناطیس زمینه است.

در مواد نیم‌رسانا، افزایش دما موجب افزایش تعداد الکترونهای نوار رسانش و در نتیجه کاهش نمایی مقاومت الکتریکی می‌شود که این ویژگی مبنای روش گرمایی برای اندازه‌گیری گاف انرژی است. از برآزش مقاومت ویژه نمونه‌های ۰/۸، ۰/۴ و ۰/۲ با رابطه  $\rho = \rho_0 \exp(E_g / k_B T)$ ، اندازه گاف انرژی ( $E_g$ ) در این نمونه‌ها محاسبه شد که نتایج حاصل در جدول ۴ ارائه شده‌اند.

پیش از این گفته شد که در دمای  $T_f$ ، گذار بین حالت‌های اسپینی مختلف کبالت صورت می‌گیرد. در واقع کبالت‌ایتها حالت یخزدگی بی‌نظم اسپینی<sup>۴</sup> (SG) و یخزدگی بی‌نظم خوشه‌ای<sup>۵</sup> (CG) را در دماهای پایین به نمایش می‌گذارند که موجب افزایش چشمگیر مقاومت ویژه آنها در دماهای پایین می‌شود [۱۰]. افزایش دما موجب حذف حالت SG و CG خواهد شد، لذا رفتار عادی مقاومت ویژه ظاهر می‌شود. این تغییر رفتار در مقاومت ویژه الکتریکی نمونه  $La_{0.75}Sr_{0.25}CoO_3$  در حدود  $T_f = 100 K$  در شکل ۵-ث به خوبی دیده می‌شود. یادآور می‌شود که با توجه به متجانس و خطی بودن پیوندهای Co-O-Co، رفتار عادی مقاومت ویژه این نمونه رساناگونه است که البته ضریب دمایی آن در دو سمت  $T_C$  متفاوت است.

وابستگی دمایی مغناطومقاومت نمونه‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است، که دماهای  $T_C$  و  $T_f$  نیز روی این شکلها مشخص شده‌اند. مشاهده می‌شود که مغناطومقاومت همه نمونه‌ها منفی است که نشان می‌دهد با اعمال میدان مغناطیسی خارجی، مقاومت ویژه الکتریکی همه نمونه‌ها

<sup>4</sup>- Spin glass

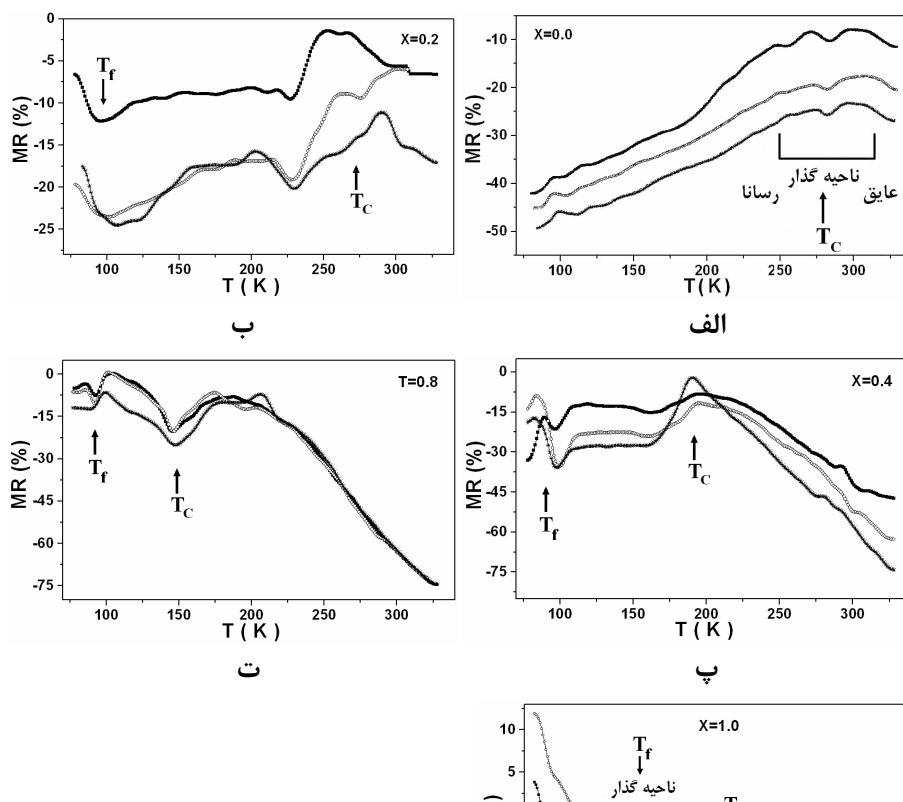
<sup>5</sup>- Cluster glass

کاهش یافته است. این کاهش می‌تواند ناشی از عوامل زیر باشد: (۱) تقویت برهم‌کنش مبادله دوتایی در حضور میدان مغناطیسی از طریق اثر معکوس نظم فرومغناطیسی گشتاورهای مغناطیسی همسایه که در بالا توصیف شد. (۲) گسترش خوشه‌های همراستا با میدان مغناطیسی خارجی و کوچک‌شدن خوشه‌های ناهمراستا، که این امر افزایش احتمال تونل‌زنی حاملها بین خوشه‌ها و نیز کاهش احتمال پراکندگی حاملها از بی‌نظمی‌های مغناطیسی را در پی دارد [۱۵]. از این دو، سازوکار تونل‌زنی حاملها بین خوشه‌ها مسؤل اثر CMR مشاهده شده در دماهای پایین است که با افزایش دما کاهش می‌یابد. علاوه بر این، برانگیختگی‌های گرمایی موجب کاهش نظم اسپینی بلندبرد در نمونه‌های ۱ و ۰ با افزایش دما می‌شود که این آشفستگی بر اثر هم‌خط‌کنندگی میدان خارجی غالب است به نحوی که اندازه مغناطومقاومت این نمونه‌ها با افزایش دما کاهش می‌یابد.

با وجود این چنانکه که شکلهای ۷-پ تا ۷-ث نشان می‌دهند، مغناطومقاومت نمونه‌های حاوی درصد بالاتر کبالت با افزایش دما بزرگتر می‌شود. در واقع دو پیامد دیگر، جز موارد بالا، را می‌توان برای حضور کبالت در ترکیبهایی از این نوع در نظر گرفت [۱۱]: یکی کاهش ناهمسانگردی مغناطیسی و دیگری افزایش برهم‌کنش تبدالی مستقیم. با کاهش ناهمسانگردی مغناطیسی، گشتاورهای مغناطیسی در حضور میدان خارجی آسان‌تر منظم می‌شوند. به این ترتیب، پراکندگی الکترونها کاهش می‌یابد که به صورت افزایش اندازه مغناطومقاومت در ناحیه دمای بالا در شکلهای ۶-پ و ۶-ت دیده می‌شود. در نمونه کبالتیت (شکل ۵-ث برای  $X=1$ )، برهم‌کنش تبدالی مستقیم یونهای کبالت باعث نظم آنها خواهد شد به نحوی که آرایش نسبی آنها با اعمال میدان خارجی تغییر قابل ملاحظه‌ای نمی‌یابد. بنابراین، مغناطومقاومت نمونه  $X=1/0$  در ناحیه دمای بالا ثابت می‌ماند.

در مجموعه نمونه‌های مورد مطالعه و در ناحیه میدانهای قابل دسترس در این کار پژوهشی، تنها مغناطومقاومت نمونه  $X=0/8$  (شکل ۶-ت) در ناحیه دمای اتاق رفتار اشباعی نشان می‌دهد و با افزایش میدان خارجی تغییر نمی‌کند.

چنانکه در جدول ۵ نشان می‌دهد، دمای گذار  $T_C$  نیز وابسته به میدان خارجی است. آنجا که با اعمال میدان خارجی، نظم اسپینی و در نتیجه رفتار فرومغناطیسی بهبود می‌یابد، لذا دمای گذار  $T_C$  افزایش می‌یابد که با نتایج به دست آمده در این پژوهش سازگار است.



شکل ۷ بستگی دمایی مغناطومقاومت نمونه‌های  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  در حضور میدانهای مغناطیسی خارجی مختلف ( $\blacksquare$ :  $H = 0$  Oe،  $\circ$ :  $H = 5$  kOe،  $*$ :  $H = 10$  kOe).

جدول ۴ مقادیر گاف انرژی ترکیبات با  $x = 0.2, 0.4, 0.6$ .

x	Eg(ev)
0.2	0.09
0.4	0.19
0.8	0.13

جدول ۵ دمای گذار رسانا-نیمرسانا در نمونه  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  از شکل ۵-الف و ۷-الف.

میدان مغناطیسی	دمای گذار
$B = 0.0 \text{ (mT)}$	۲۷۸K
$B = 491 \text{ (mT)}$	۲۸۳K
$B = 980 \text{ (mT)}$	۲۸۵K
$B = 1440 \text{ (mT)}$	۲۸۸K

#### برداشت

نمونه‌های  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  با  $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ، به روش سل-ژل ساخته شدند. نتایج نشان می‌دهند که دمای تشکیل فاز پرووسکایت در حدود ۲۰ درصد کاهش یافته است.

مقایسه منحنی‌های مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد که با نشان دادن کبالت به جای منگنز، مقاومت الکتریکی نخست افزایش و سپس کاهش می‌یابد. این رفتار بر اساس واپیچش پیوندهای Mn-O-Co از حالت خطی و نیز پدیده جبران حاملها قابل توصیف است. منحنی‌های وابستگی دمای مقاومت ویژه نمونه‌ها نشان‌دهنده دو دمای گذار  $T_C$  و  $T_F$  هستند که به ترتیب با دمای گذار فرو به پارامغناطیس، و دمای گذار بین حالت‌های اسپینی



مختلف کبالت برآزش دارند. تغییر رفتار مقاومت ویژه نمونه‌ها از رساناگونه به نیمرساناگونه بر اساس تغییر سازوکار برهم‌کنش مغناطیسی و نیز بافت ریزساختاری آنها قابل توصیف است. ضمن این که افزایش قابل توجه مقاومت نمونه‌های حاوی کبالت در دماهای پایین ناشی از گسترش نظم SG و CG در آنهاست.

نتایج نشان می‌دهند که مغناطومقاومت همه نمونه‌ها منفی است. رفتار مغناطومقاومت نمونه‌ها بر اساس تقویت برهم‌کنش مبادله دوتایی در حضور میدان مغناطیسی و افزایش احتمال تونل‌زنی حاملها بین خوشه‌ها و کاهش احتمال پراکندگی حاملها از بی‌نظمی‌های مغناطیسی قابل بررسی است. افزایش مغناطومقاومت نمونه‌های حاوی درصد بالای کبالت با دما می‌تواند ناشی از کاهش ناهمسانگردی مغناطیسی و دیگری افزایش برهم‌کنش تبدالی مستقیم در حضور کبالت باشد.

### مراجع

- [1] E. Dagotto, et al., "Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation", *Physics Reports* 344 (2001) 1153.
- [2] S. P. S. Badwal, et al., "Chemical diffusion in perovskite cathodes of solid oxide fuel cells: the Sr-doped  $LaMn_{1-x}M_xO_3$  ( $M= Co, Fe$ ) systems", *Ceramics International* 27 (2001) 419-429.
- [3] Emmanuel Syskakis, et al., "Crossover between Kondo and electron-electron interaction effects in  $La_{0.75}Sr_{0.2}MnO_3$  manganite doped with Co impurities", *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) 7735-7749.
- [4] A. N. Petrov, et al., "Crystal structure of the mixed oxides  $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{1-z}Mn_zO_{3\pm y}$  ( $0 < z < 1$ )", *J. Solid State Chem.* 143 (1999) 52-57.
- [5] V. V. Sikolenko, et al., "Neutron diffraction studies of  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  magnetic structure at  $x=0.15$  and  $0.3$ ", *J. Magn. Magn. Mater.*, 258-259 (2003) 300-301.
- [6] D. D. Khalyavin, et al., "Electrochemical growth and properties of  $LaMn_{1-x}Co_xO_3$  ( $0 < x < 1$ ) single crystals", *Crys. Res. Technol.* 38 (2003) 748-754.
- [7] S. Kuharungrong, et al., "Effects of Co and Fe addition on the Properties of Lathanum Struntium manganite", *Materils Letters* 58 (2004) 1964-1970.

- [8] Nguyen Xuan Phuc, et al., "Field dependence of zero-field-cooled magnetization of  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  ( $0.05 < x < 0.5$ )", J. Magn. Magn. Mater. 242-245 (2002) 754-756.
- [9] J. S. Srikeran, et al., "Magnetic ordering in  $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{1-x}Mn_xO_3$ ", Appl. Phys. A 74 (2002) S814-S816.
- [10] N. X. Phuc, et al., "Magnetic and Transport properties of  $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{1-y}Mn_yO_3$ ", Physica B 327 (2003) 177-182.
- [11] X. J. Fan, et al., "Transport and magnetic properties in provskite compound  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Co_xO_y$ ", J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999) 3141-3148.
- [12] Kazuyoshi Suzuki, et al., "Magnetic, electrical and thermal properties of  $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_yCo_{1-y}O_3$ ", Physica B 329-333 (2003) 922-923.
- [13] Alazne Pena, et al., "Magnetotransport properties of Co- and Ni-doped manganites: from conductive to insulating behavior", J. Magn. Magn. Mater. 272-276 (2004) e1425-e1427.
- [14] G. Ch. Kostogloudis, et al., "Electronic conductivity in the  $Pr_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Mn_y$  system", Solid State Ionics 118 (1999) 241-249.
- [15] A. Maignan, et al., "Enhancement of magnetoresistance in cobaltites by manganese substitution: the oxide  $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-x}Mn_xO_3$ ", Eur. Phys. J. B 13 (2000) 41-45.
- [16] S. Das, et al., "Influence of grain size and grain boundaries on the properties of  $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_xMn_{1-x}O_3$ ", Solid State Communications 121 (2002) 691-695.
- [17] V. L. Kozhevnikov, et al., "Conductivity and carrier traps in  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-z}Mn_zO_3$  ( $x = 0.3, z = 0, 0.25$ )", J. Solid State Chemistry 172 (2003) 296-304.
- [18] G. J. Chen, et al., "The effect of microstructure and secondary phase on magnetic and electrical properties of La-deficient  $La_{1-x}Mn_xO_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) films", J. Magn. Magn. Mater. 219 (2000) 317-324.
- [19] M. Gaudon, et al., "Preparation and characterization of  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$  powder by sol-gel processing", Solid State Sciences 4 (2002) 125-133.
- [20] Carlos Moure, et al., "Synthesis, sintering and electrical properties of  $YNi_{0.33}Mn_{0.67}O_3$  perovskite prepared by a polymerized method", J. Europ. Ceram. Soc. 23 (2003) 729-736.

- [21] W. Zhong, et al., "Synthesis, structure and magnetic entropy change of polycrystalline  $La_{1-x}K_xMnO_3$ ", J. Magn. Magn. Mater. 195 (1999) 112-118.
- [22] Nguyen Hoang Luong, et al., "On the magnetic and magnetocaloric properties of perovskite  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ", J. Magn. Magn. Mater. 242-245 (2002) 760-762.