



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده فیزیک

ساخت منگنیت پروسکایتی  $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$  به روش آلیاژسازی مکانیکی  
و بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی آن

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک ماده چگال

حسین بهرامی

استاد راهنما

دکتر پرویز کاملی

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده.....	۱
<b>فصل اول</b>	
مقدمه.....	۲
<b>فصل دوم: نظریه‌ی مواد مغناطیسی</b>	
۱-۲- مغناطش.....	۵
۲-۲- پارامغناطیس.....	۷
۳-۲- فرومغناطیس.....	۸
۴-۲- پاد فرومغناطیس.....	۹
۵-۲- دیا مغناطیس.....	۱۰
۶-۲- برهم کنش یونهای مغناطیسی.....	۱۰
۱-۶-۲- برهم کنش دو قطبی-دوقطبی.....	۱۱
۲-۶-۲- برهم کنش تبادل.....	۱۱
۳-۶-۲- برهم کنش تبدلی غیر مستقیم.....	۱۲
۴-۶-۲- برهم کنش ابر تبدلی.....	۱۲
<b>فصل سوم: مختصری بر فیزیک منگنایت‌ها</b>	
۱-۳- مقدمه.....	۱۳
۲-۳- ساختار بلوری و مغناطیسی منگنایت‌ها.....	۱۴
۳-۳- ساختار الکترونی منگنایت‌ها.....	۱۵
۱-۳-۳- جفت شدگی هوند.....	۱۶
۲-۳-۳- مدل تبادل دوگانه.....	۱۷
۳-۳-۳- اثر یان-تیلر.....	۱۹
۴-۳- بررسی نمودار فازی منگنایت‌ها.....	۲۱
۱-۴-۳- بررسی نمودار فازی ترکیب $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ .....	۲۲
۵-۳- بررسی خواص الکتریکی و مغناطیسی منگنایت‌ها.....	۲۳
۱-۵-۳- مغناطومقاومت MR.....	۲۳
۲-۵-۳- مغناطومقاومت ناهمسانگرد AMR.....	۲۴
۳-۵-۳- مغناطومقاومت فوق العاده زیاد GMR.....	۲۴
۴-۵-۳- مغناطومقاومت تونلی TMR.....	۲۵
۵-۵-۳- مغناطومقاومت فوق العاده بزرگ CMR.....	۲۶
۶-۳- خواص الکتریکی و مغناطیسی منگنایت‌های با ابعاد نانو.....	۲۷
۷-۳- اسپین-شیشه‌ای.....	۳۳

۳-۷-۱- پذیرفتاری مغناطیسی AC اسپین شیشه‌ای ..... ۳۳

### فصل چهارم: روش‌های ساخت و آنالیز ساختاری

۳۹	۱-۴- مقدمه و تاریخچه .....
۴۰	۲-۴- آلیاژسازی مکانیکی .....
۴۱	۱-۲-۴- مواد خام .....
۴۱	۲-۲-۴- انواع آسیاب .....
۴۱	۲-۲-۴- الف- آسیاب گلوله‌ای- ارتعاشی .....
۴۲	۲-۲-۴- ب- آسیاب ساینده .....
۴۳	۲-۲-۴- ج- آسیاب افقی غلتان گلوله‌ای .....
۴۵	۲-۲-۴- د- آسیاب سیاره‌ای .....
۴۶	۳-۴- نوع آسیاب .....
۴۶	۱-۳-۴- محفظه‌ی آسیاب کاری .....
۴۷	۲-۳-۴- سرعت آسیاب کاری .....
۴۷	۳-۳-۴- زمان آسیاب کاری .....
۴۸	۴-۳-۴- جنس، ابعاد و نحوه‌ی توزیع گلوله‌ها .....
۴۸	۵-۳-۴- نسبت وزنی گلوله به پودر .....
۴۹	۶-۳-۴- میزان پر شدن محفظه .....
۴۹	۷-۳-۴- اتمسفر آسیاب کاری .....
۴۹	۸-۳-۴- عوامل کنترل کننده‌ی فرآیند .....
۵۰	۹-۳-۴- دمای آسیاب کاری .....
۵۱	۴-۴- مکانیزم آلیاژسازی مکانیکی .....
۵۱	۵-۴- روش واکنش حالت جامد .....
۵۲	۶-۴- روش سل-ژل .....
۵۳	۷-۴- روش بررسی ساختار بلوری .....
۵۳	۱-۷-۴- روش تعیین ساختار بلوری ترکیب $La_{0.8}Pb_{0.2}MnO_3$ .....
۵۳	۲-۷-۴- تبدیل لوزی وجه-هگزاگونال .....
۵۵	۸-۴- آنالیز توسط میکروسکوپ‌های الکترونی .....
۵۶	۱-۸-۴- میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM) .....
۵۶	۹-۴- آنالیز طیف FT-IR .....
۵۷	۱۰-۴- اندازه گیری مقاومت ویژه‌ی الکتریکی .....
۵۸	۱۱-۴- اندازه گیری پذیرفتاری مغناطیسی متناوب .....
۵۸	۱-۱۱-۴- اصول اندازه گیری پذیرفتاری مغناطیسی AC .....

### فصل پنجم: ساخت، اندازه‌گیری، نتایج و بحث

۱-۵- روش ساخت منگنات LPMO ..... ۶۴

۶۵	.....	۱-۱-۵-آنالیز ساختاری
۷۲	.....	۲-۱-۵-آنالیز SEM نمونه‌های پودری
۷۳	.....	۳-۱-۵-آنالیز FT-IR
۷۴	.....	۴-۱-۵-اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی AC نمونه‌های پودری
۷۹	.....	۲-۵-بررسی خواص ساختاری، الکتریکی و مغناطیسی نمونه‌های کلوخه سازی شده $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$
۷۹	.....	۱-۲-۵-پرس و کلوخه سازی نمونه‌های پودری آسیاب شده
۸۰	.....	۲-۲-۵-آنالیز SEM
۸۲	.....	۳-۲-۵-آنالیز ساختاری نمونه‌های کلوخه سازی شده
۸۳	.....	۴-۲-۵-اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی ac نمونه‌های کلوخه سازی شده
۹۱	.....	۴-۲-۵-اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی dc نمونه‌های کلوخه سازی شده
۹۳	.....	نتیجه‌گیری
۹۵	.....	مراجع

## چکیده

در این تحقیق خواص ساختاری، الکتریکی و مغناطیسی ترکیب نانو ساختار منگنایت  $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$  مورد بررسی قرار گرفته است. ترکیب نانو ساختار  $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$  به روش آلیاژسازی مکانیکی ساخته شد. آلیاژسازی مکانیکی یک روش تولید مواد در حالت جامد است که شامل جوش و شکست متوالی ذرات پودر مواد اولیه در یک آسیاب پرانرژی می باشد. تجهیزات ساده، عدم نیاز به دماهای بالا و انجام عملیات تولید تنها در طی یک مرحله، از ویژگی های روش آلیاژسازی مکانیکی است.

بعد از ساخت ترکیب در قسمت بعد به بررسی اثر اندازه ی دانه ها بر خواص ساختاری و مغناطیسی نمونه های پودری  $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$  پرداخته شد. با آنالیز پرتو ایکس ساختار لوزی وجه این ترکیب مشخص گردید. با استفاده از رابطه ی ویلیامسون-هال تغییرات کرنش و اندازه ی دانه ها با افزایش زمان آسیاب بررسی شد که کرنش و اندازه ی دانه ها ابتدا افزایش و سپس با افزایش زمان آسیاب کاهش می یابند. همچنین تغییرات حجم سلول واحد و پارامتر شبکه نیز با زمان آسیاب مورد بررسی قرار گرفت که با آسیاب نمونه ها، حجم سلول واحد و پارامتر شبکه ابتدا کاهش و سپس با افزایش زمان آسیاب افزایش می یابد. آنالیز طیف FT-IR این نمونه ها نشان داد که نقش اثر یان-تلر با کاهش اندازه ی دانه ها بیش تر می شود. با اندازه گیری پذیرفتاری مغناطیسی نمونه ها دیده شد که با کاهش اندازه ی دانه ها، مغناطش و دمای گذار کاهش می یابد. اندازه گیری بخش موهومی پذیرفتاری مغناطیسی در میدان ها و فرکانس های مختلف برای نمونه ی ۱۵ ساعت آسیاب شده گذار ابر پارامغناطیس را در دماهای پایین نشان می دهد و دمای قفل شدگی با کاهش اندازه ی دانه ها کاهش می یابد.

در قسمت بعد اثر دمای کلوخه سازی بر روی خواص مغناطیسی و الکتریکی نمونه ها بررسی شد. به همین منظور از نمونه ی ۱۵ ساعت آسیاب شده قرص هایی تهیه و این قرص ها در دماهای ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ و  $1350^\circ\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت کلوخه سازی شدند. آنالیز پرتو ایکس، هیچ گونه تغییری ساختاری را در این نمونه ها نشان نمی دهد. اندازه گیری پذیرفتاری مغناطیسی متناوب نمونه ها نشان داد که با افزایش دمای کلوخه سازی و در نتیجه افزایش نظم مغناطیسی، مغناطش نمونه ها افزایش می یابد. به دلیل عدم تغییر استوکیومتری نمونه ها در اثر کلوخه سازی، دمای گذار پارامغناطیس-فرومغناطیس تغییر نمی کند. همچنین یک کاهش مغناطش در نمونه های ۱۲۰۰ و  $1350^\circ\text{C}$  در دماهای پایین دیده شد. بررسی تغییرات مؤلفه ی موهومی پذیرفتاری مغناطیسی متناوب با دما در میدان ها و فرکانس های مختلف، فاز اسپین شیشه ای را در دماهای پایین برای این نمونه ها نشان می دهد.

در بخش آخر مقاومت الکتریکی نمونه های کلوخه سازی شده اندازه گیری شد. تمام نمونه ها به دلیل شکسته شدن پیوندهای Mn-O-Mn و وجود ساختار اتصالی فرومغناطیس-عایق-فرومغناطیس رفتار عایق گونه ای را نشان می دهند.

## فصل اول

### مقدمه

منگنایت‌ها دسته‌ای از اکسیدهای منگنز با ساختار پروسکایتی و یا لایه‌ای هستند که خواص بی‌نظیر و کاربردی زیادی از خود نشان می‌دهند. در سال ۱۹۵۰ جانکر و وون سانتن اولین بررسی تجربی خواص الکتریکی و مغناطیسی تعدادی از این ترکیبات را انجام دادند [۱]. سپس در سال ۱۹۵۱ مدل تبادل دوگانه توسط زنر برای توجیه خصوصیات الکتریکی و مغناطیسی این ترکیبات ارائه گردید [۲]. در سال ۱۹۵۵ ساختار بلوری و مغناطیسی آنها نیز اولین بار توسط والان و کوهلر بررسی شد [۳]. تا سال ۱۹۹۴ کارهای اساسی و مهمی در بررسی منگنایت‌ها انجام نشد. تا این که در سال ۱۹۹۴ با کشف پدیده<sup>۱</sup> CMR، مغناطو مقاومت فوق العاده بزرگ، دور جدیدی از مطالعات نظری و تجربی بر روی این ترکیبات آغاز شد [۴]. در طی این مطالعات، خواص جالب توجه و کم نظیر دیگری نیز مشاهده گردید و نتایج تجربی بی‌شماری نشان داد که مدل تبادل دوگانه برای توضیح کامل خصوصیات و دیاگرام فازی منگنایت‌ها کافی نیست و برهم کنش الکترون-فونون نقش بسیار مهمی در خواص منگنایت‌ها دارد [۵]. منشأ اصلی این برهم کنش مربوط به اثر یان-تلر می‌باشد که در مدل زنر در نظر گرفته نمی‌شود. 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

---

<sup>1</sup>Colossal Magnetoresistance

مدل‌های ارائه شده تا کنون نتوانسته‌اند خواص مشاهده شده در منگنیت‌ها را توجیه کنند، ولی عقیده بر این است که همگرایی خوبی بین مشاهدات تجربی و نتایج حاصل از تئوری برقرار است [۶]. پس از کشف پدیده‌ی CMR مطالعات نظری و تجربی منگنیت‌ها اهمیت زیادی پیدا کرده است. این اهمیت به خاطر فیزیک غنی و کاربردهای فراوانی است که این ترکیبات می‌توانند داشته باشند.

به طور کلی منگنیت‌ها از جمله ترکیباتی هستند که همبستگی بین الکترون‌ها در آنها زیاد است که این باعث پیچیدگی فیزیک حاکم بر آنها می‌شود. در نتیجه در بررسی سیستم منگنیت‌ها باید عوامل بی‌شماری را در نظر گرفت، زیرا هر کدام از درجات آزادی سیستم مانند بار، اربیتال، شبکه و اسپین به طور مؤثری در بروز خواص مختلف سیستم سهم هستند. همبستگی زیاد بین درجات آزادی باعث به وجود آمدن تنوع فازی بالایی در سیستم منگنیت‌ها می‌شود. با تغییر مقدار همبستگی بین درجات آزادی، سیستم از یک فاز به فاز دیگر گذار می‌کند. مثلاً نظم بار باعث می‌شود که سیستم آنها عایق گونه رفتار کند. نظم بار، ناشی از اثر یان-تیلر و برهم کنش کولنی بین الکترون‌ها می‌باشد. اثر یان-تیلر در منگنیت‌ها یک اثر بسیار مهم و تأثیرگذار است که بر خواص الکتریکی و مغناطیسی آنها به شدت تأثیر می‌گذارد. این اثر در برهم کنش الکترون-فونون وارد شده و باعث ایجاد نظم اربیتال می‌شود. در نمودار فازی این ترکیبات انواع فازهای الکتریکی، مغناطیسی و بلوری دیده می‌شود. در بعضی موارد چندین گذار فاز مختلف با هم صورت می‌گیرد که خواص غیر عادی آنها نیز غالباً در اطراف این گذار فازها دیده می‌شوند. خواص اصلی منگنیت‌ها با عوامل زیادی مانند مقدار آلایش، شعاع یونی عناصر جایگزین شده، میدان مغناطیسی، فشار، ایزوتوپ‌های اکسیژن و غیر استوکیومتری بودن ترکیب تغییر می‌نمایند.

مقاومت الکتریکی این ترکیبات در اثر اعمال میدان مغناطیسی به شدت تغییر می‌کند. این اثر که به CMR مشهور است در این ترکیبات تا  $10^8\%$  نیز گزارش شده است [۸]. هوانگ اولین کسی بود که نظریه وجود دو عامل مختلف در مغناطومقاومت را برای منگنیت‌های سرامیکی توسعه داد. اثر CMR یک خصوصیت ذاتی در این ترکیبات است که در محدوده‌ی دمای گذار این ترکیبات رخ می‌دهد.

مطالعات بی‌شماری بر روی ترکیبات منگنیت‌های بس بلور، تک بلور و لایه نازک که دارای قابلیت‌های جالب توجهی مانند اثر CMR و مغناطومقاومت است، انجام شده است. این ترکیبات کاربردهای فراوانی مانند استفاده در حافظه‌های مغناطیسی، حسگر میدان مغناطیسی، حسگر فشار، هد مغناطیسی، یخچال مغناطیسی و جاذب امواج رادار دارند [۹].

در سال‌های اخیر توجه زیادی به مطالعه‌ی مواد نانوذرات منگنیت‌های پروسکایتی شده است، زیرا آنها خصوصیات منحصر به فرد مغناطیسی دارند که آنها را از هر دو دیدگاه نظری و تجربی جذاب می‌کند. هنگامی که اندازه‌ی ذرات تا حد نانومتر کاهش می‌یابد، به دلیل وجود مقدار زیادی از مرزخانه‌ها و توزیع وسیعی از فضاهای بین اتمی در مرزخانه‌ها خصوصیات غیر معمولی از خواص متداول نمونه‌های بس بلور و تک بلور از خود نشان می‌دهند. نانو ذرات مغناطیسی با کوچک‌ترین اندازه‌ی دانه جالب‌ترین خصوصیات الکترونی و مغناطیسی را که در اثر بی‌نظمی مغناطیسی و ساختاری در دانه‌ها اتفاق می‌افتد نشان می‌دهند. از جمله‌ی این خصوصیات می‌توان به اثر مغناطومقاومت میدان ضعیف، ابرپارامغناطیس، میدان وادارندگی بزرگ، مغناطش اشباع کم و حالت اسپین شیشه‌ای اشاره داشت. وجود این خصوصیات متفاوت در نانو ذرات پتانسیل کاربردی آنها را در استفاده در محیط‌های ضبط مغناطیسی، حسگرها، آهنرباهای دائمی و سیال‌های مغناطیسی افزایش داده است [۱۰].

با توجه به خصوصیات گفته شده برای ترکیبات نانو ذرات منگنیت، در این پایان نامه ترکیب نانو ساختار منگنیت  $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$  ساخته شده و خواص ساختاری، الکتریکی و مغناطیسی آن مطالعه شده است. در فصل دوم به

تقسیم بندی مواد از نظر مغناطیسی و نظریه مواد مغناطیسی پرداخته شده است. فصل سوم شامل مطالبی در مورد فیزیک و خواص این ترکیبات می باشد. در فصل چهارم به طریقه ی ساخت و آنالیزهای مربوط به این ترکیب پرداخته و روش آلیاژسازی مکانیکی را به عنوان روشی مفید و کارآمد برای ساخت ترکیبات نانو معرفی می شود. در نهایت فصل پنجم بحث و نتیجه گیری مطالب می باشد.



## فصل دوم نظریه‌ی مواد مغناطیسی

مواد مغناطیسی دارای خواص مختلفی می‌باشند، که براساس این خواص طبقه بندی می‌گردند. در این فصل ابتدا این مواد را مورد بررسی قرار می‌دهیم. سپس بر هم کنش‌های مختلفی را که بین یون‌های مغناطیسی موجود در شبکه بلوری این مواد، به وقوع می‌پیوندد شرح می‌دهیم.

### ۲-۱- مغناطش

جریان اتمی مدار کوچک بسته‌ای است به ابعاد اتمی، بنابراین می‌توان آن را به صورت یک دو قطبی مغناطیسی توصیف کرد. از طرفی میدان مغناطیسی که هر اتم در دور دست تولید می‌کند تنها با مشخص کردن گشتاور دو قطبی مغناطیسی آن،  $m$ ، تعیین می‌شود.

اگر گشتاور مغناطیسی متوسط هر اتم یا مولکول  $m$  و  $N$  تعداد اتم‌ها یا مولکول‌ها در واحد حجم باشد، مغناطش  $M$  یک ماده را می‌توان به صورت گشتاور مغناطیسی بر واحد حجم تعریف کرد.

$$M = N m$$

$$(۲-۱-۱)$$

از آنجایی که مواد مغناطیسی بر اساس پذیرفتاری و تراوایی آنها طبقه بندی می‌شوند، در اینجا تعریفی از دو پارامتر ارائه می‌شود:

تراوایی طبق رابطه‌ی زیر با میدان و شدت مغناطیسی تعریف می‌شود:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (2-1-2)$$

از طرفی پذیرفتاری  $\chi$  بر اساس مغناطش  $M$  و شدت  $H$  تعریف می‌شود:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3-1-2)$$

البته تعریف فوق برای میدان dc است. برای میدان ac پذیرفتاری را به صورت زیر تعریف می‌کنیم:

$$\chi_{ac} = \frac{dM}{dH} \quad (4-1-2)$$

که دارای دو مؤلفه‌ی حقیقی،  $\chi'$  و موهومی،  $\chi''$  است.

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

مواد بر اساس چگونگی پاسخ‌گویی آنها به میدان مغناطیسی خارجی و نظم مغناطیسی، به مواد دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس، پادفرومغناطیس و فری‌مغناطیس تقسیم می‌شوند [۱۲].

تمام خواص مغناطیسی مواد به دوران بارهای الکتریکی نسبت داده می‌شود، بنابراین ابتدا گشتاور مغناطیسی یک الکترون را بررسی می‌کنیم. یک حلقه‌ی جریان مانند یک گشتاور دو قطبی مغناطیسی عمل می‌کند.

$$\mu_m = IA \quad (5-1-2)$$

که  $I$  جریان الکتریکی و  $A$  مساحت حلقه است. جهت  $\mu_m$  (که یک بردار است) عمود بر صفحه‌ی حلقه است و جهت

آن به گونه‌ای است که ناظر ایستاده در امتداد  $\mu_m$ ، جریان الکتریکی را در جهت ساعتگرد می‌بیند.

حلقه‌های جریان در یک اتم از الکترون‌های چرخان تشکیل شده‌اند. در این حالت می‌توان رابطه‌ای ساده بین  $\mu_m$  و اندازه‌ی حرکت زاویه‌ای الکترون  $L$  برقرار نمود. داریم:

$$I = e \left( \frac{\omega}{2\pi} \right), \quad A = \pi r^2, \quad L = m r^2 \omega \quad (6-1-2)$$

که  $\omega$  سرعت زاویه‌ای است. می‌توان نشان داد که

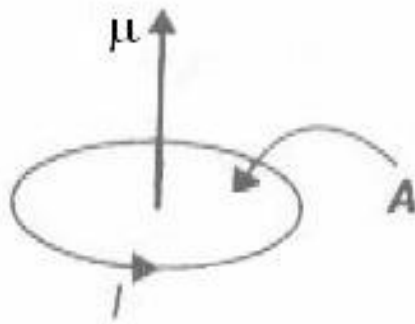
$$\mu_m = \left( -\frac{e}{2m} \right) L \quad (7-1-2)$$

علامت منفی نشان می‌دهد که  $\mu_m$  در خلاف جهت  $L$  است. ضریب  $\left( -\frac{e}{2m} \right)$  که  $\mu_m$  و  $L$  را به هم مربوط می‌کند،

نسبت ژیرومغناطیسی نامیده می‌شود. الکترون علاوه بر حرکت مداری، به دور محور خود نیز می‌چرخد که به آن حرکت اسپینی گویند. بنابراین یک گشتاور مغناطیسی مربوط به اسپین وجود دارد که این گشتاور را می‌توان به اندازه‌ی حرکت زاویه‌ای اسپینی  $S$  مرتبط ساخت. این رابطه به صورت زیر است:

$$\mu_m = \left(-\frac{eg}{2m}\right)s \quad (۸-۱-۲)$$

که نشان می‌دهد نسبت ژیرومغناطیسی اسپینی  $\left(-\frac{e}{2m}\right)$ ، دو برابر مقدار حاصل از حرکت مداری است [۱۱].



شکل ۱-۲: نمایشی از مسیر حرکت الکترون و جهت گشتاور مغناطیسی آن [۱۱].

## ۲-۲- پارامغناطیس

اتمی که لایه‌های آن کاملاً پر نیست یک گشتاور مغناطیسی دارد که از سهم حرکت‌های مداری و اسپینی الکترون‌هایش ناشی می‌شود. موادی که از این اتم‌ها ایجاد می‌شوند از خود خاصیت پارامغناطیسی نشان می‌دهند. معمولاً اتم‌ها یا مولکول‌هایی که دارای تعداد الکترون‌های فرد هستند، یک اسپین الکترونی غیر جفت و یک گشتاور مغناطیسی خالص دارند.

پارامغناطیس رفتار موادی را که گشتاورهای مغناطیسی آنها جایگزیده هستند اما برهم کنش بین آنها قوی نیست، توضیح می‌دهد. برای توجیه پدیده‌ی پارامغناطیس می‌توان از تئوری لانژوین استفاده کرد.

نظریه‌ی لانژوین بیان می‌کند که اتم‌ها طوری هستند که گشتاور مغناطیسی دائمی دارند و جایگزیده می‌باشند با اعمال میدان، این گشتاورها مقداری جهت‌گیری کرده و در جهت میدان قرار می‌گیرند، اگر حجم واحدی از ماده را که

شامل  $N_V$  اتم است را در نظر بگیریم که هر کدام دارای گشتاور مغناطیسی  $\mu_m$  هستند مؤلفه‌ای از  $\mu_m$  در جهت میدان به صورت زیر است:

$$\mu_m \cdot \hat{e}_z = \mu_m \cos\theta \quad (1-2-2)$$

که  $\theta$  زاویه‌ی بین  $\mu_m$  و میدان است که به صورت پیوسته تغییر می‌کند. اگر تصویر گشتاورها را در جهت میدان با هم جمع کنیم، گشتاور کل را به دست می‌آوریم. بنابراین از  $\mu_m \cos\theta$  که مربوط به یک گشتاور می‌باشد متوسط گیری کرده و در تعداد کل ضرب کنیم و مغناطش کل را در جهت میدان به دست می‌آوریم. با استفاده از حالات انرژی، پذیرفتاری به صورت

$$\chi = \frac{\mu_m^2 \mu_0 \mu_V}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2-2-2)$$

به دست می‌آید که به معادله‌ی کوری معروف می‌باشد. این معادله بیان می‌کند که پذیرفتاری به صورت معکوس با دما برای پارامغناطیس‌ها تغییر می‌کند [۱۴].

### ۳-۲- فرومغناطیس

فرومغناطیس مربوط به مغناطش خود به خودی است. در مواد فرومغناطیس به دلیل برهم کنش بین گشتاورهای مغناطیسی، کسر قابل توجهی از گشتاورهای مغناطیسی مولکولی در جهت ارجحی از بلور به دنبال هم قرار می‌گیرند. پدیده‌ی فرومغناطش فقط در دماهای پایین‌تر از دمای معینی ظاهر می‌گردد. این دما، دمای گذار فرومغناطیسی و یا به بیان ساده‌تر دمای کوری نامیده می‌شود. این دما به نوع ماده‌ی فرومغناطیسی بستگی دارد. بالای دمای کوری، گشتاورهای مغناطیسی به طور کاتوره‌ای جهت گیری می‌شوند؛ در نتیجه مغناطش کل صفر می‌شود. در این ناحیه ماده پارامغناطیس می‌شود و پذیرفتاری آن با رابطه‌ی زیر بیان می‌گردد:

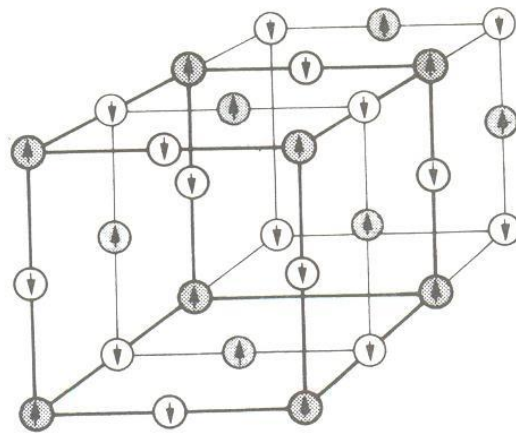
$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (1-3-2)$$

که به قانون کوری وایس موسوم است. ثابت  $C$ ، ثابت کوری و  $T_C$  دمای کوری نامیده می‌شوند. این معادله نشان می‌دهد اگر دما کم و به  $T_C$  نزدیک شود، یک واگرایی در  $\chi$  به وجود می‌آید و این نشان‌دهنده‌ی یک گذار به فاز فرومغناطیس است. در ناحیه‌ی دماهای  $T < T_C$ ، مغناطش خود به خودی همان مغناطش اشباع می‌شود. با کاهش دما، مغناطش افزایش می‌یابد و در دمای  $T \sim 0 \text{ K}$  به بیشینه می‌رسد. بنابراین با کاهش دما دو قطبی‌های بیشتری در جهت مغناطش قرار می‌گیرند [۱۱].

## ۲-۴- پاد فرومغناطیس

پاد فرومغناطیس در بسیاری از ترکیباتی که شامل فلزات واسطه‌اند بروز می‌کند [۱۱]. انرژی تبادل به فاصله‌ی یون‌های پارامغناطیسی بسیار حساس است و به نظر می‌رسد برای اینکه انرژی، هنگامی که اسپین‌های همسایه موازیند می‌نیمم باشد شرایط نسبتاً خاصی لازم است. در بیشتر موارد، انرژی تبادل وقتی می‌نیمم می‌شود که اسپین‌های همسایه پاد موازی باشند. همخطی اسپین‌ها در آرایه‌ی پاد موازی نیز یک گذار حجمی است و در دمایی رخ می‌دهد که دمای نیل،  $T_N$ ، نامیده می‌شود. این پدیده‌ی پادفرومغناطیس است. می‌توان تصور کرد که گشتاورهای منظم شده در دو زیر شبکه‌ی مشابه در هم فرو رفته قرار دارند (شکل ۱-۲)، به طوری که گشتاورها در هر یک از آنها با هم موازیند، ولی اسپین‌های یک زیر شبکه، با اسپین‌های زیر شبکه‌ی دیگر پاد موازی است.

چون در شروع خاصیت پاد فرومغناطیسی، مغناطیدگی خالصی وجود ندارد، گذار مانند فرومغناطیس‌ها قابل ملاحظه نیست. اما پراش نوترون به روشنی قوی شدن برخی قله‌ها و تشکیل برخی دیگر را در دمای  $T_N$  به خاطر نظم مغناطیسی نشان می‌دهد. اگر این دو زیر شبکه از نظر مغناطیسی مشابه یکدیگر باشند، گشتاور مغناطیسی کل صفر خواهد بود [۱۲]. در برخی از بلورها که ساختار پیچیده‌ای دارند، بزرگی گشتاورهای مغناطیسی دو زیر شبکه دقیقاً یکسان نیست. در نتیجه، وقتی همخطی پاد موازی خود به خودی رخ می‌دهد، ماده به جای داشتن گشتاور مغناطیسی صفر، یک مغناطیدگی خالص دایمی خواهد داشت. این پدیده خاصیت فری مغناطیس نامیده می‌شود. متداولترین ماده‌ای که این رفتار را از خود نشان می‌دهد مگنتیک،  $Fe_3O_4$ ، است که ساختار اسپینل دارد. امروزه موادی که خاصیت فری مغناطیسی دارند، حتی اگر هیچ آهنی نداشته باشد فریت نامیده می‌شوند [۱۱].



شکل ۲-۲: ساختار نوعی پاد فرومغناطیس [۱۱].

فریت‌ها از نظر تکنیکی بسیار مهم‌اند، زیرا همواره با مقاومت الکتریکی بسیار زیاد، تراوایی مغناطیسی بالایی دارند. این مواد هنگامی که مغناطیده می‌شوند رفتارشان خیلی شبیه به فرومغناطیس‌ها می‌شود. این مواد ساختار حوزه‌ای دارند و خواصشان را می‌توان با استفاده از نظریه‌ی امواج اسپینی بررسی کرد. رفتار مغناطیدگی اشباعی آنها به صورت تابعی از دما بسیار پیچیده است، زیرا، گشتاورهای مغناطیسی این دو زیر شبکه‌ی ناهم‌ارز معمولاً وابستگی دمایی یکسانی ندارند [۱۱]. فری مغناطیس هم مانند فرومغناطیس با افزایش دما در یک نقطه‌ی معین از بین می‌رود که نقطه‌ی گذار، دمای نیل، نام دارد.

بالای این نقطه، ماده پارامغناطیس است، و پذیرفتاری با رابطه‌ی زیر بیان می‌شود:

$$\chi = \frac{C}{T + T'_N} \quad (1-4-2)$$

$T'_N$  و  $C$  ثابت‌هایی هستند که به ماده‌ی مورد نظر بستگی دارد.

## ۲-۵-۵ دیا مغناطیس

برخی مواد نمی‌توانند رفتار پارامغناطیس یا فرومغناطیس داشته باشند. در این نوع مواد، پوسته‌ی آخر اتم‌ها پر می‌باشد و بنابراین گشتاور مغناطیسی خالص ندارند. وقتی به جسم یک میدان مغناطیسی اعمال می‌شود در داخل آن مغناطش مخالف با میدان ایجاد می‌شود که با قانون لنز توضیح داده می‌شود. بنابراین پذیرفتاری آنها منفی و البته بسیار کوچک است. وابستگی مغناطش به میدان اعمالی در دیامغناطیس‌ها و پذیرفتاری آنها مطابق نظریه‌ی کلاسیک لانتروین به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\chi = -\frac{\mu_0 Z e^2 n \langle r^2 \rangle}{6 m_e} \quad (1-5-2)$$

که در اینجا  $n$  تعداد اتم‌ها در واحد حجم،  $Z$  تعداد الکترون‌ها بر اتم و  $e$  بار الکترون و  $m_e$  جرم الکترون و  $\langle r^2 \rangle$  ریشه‌ی میانگین مربعی شعاع اتمی است. پذیرفتاری دیا مغناطیس‌ها مستقل از دما می‌باشد [۱۳].

## ۲-۶-۶ برهم کنش یونهای مغناطیسی

همان‌طور که گفته شد مواد فرومغناطیس و فری مغناطیس می‌توانند حتی در غیاب میدان مغناطیسی هم گشتاور مغناطش غیر صفر داشته باشند. این رفتار کاملاً برخلاف رفتار پارامغناطیس‌ها است. این مواد هنگامی گشتاور مغناطیسی از خود نشان می‌دهند که دو قطبی‌های ذاتیشان در اثر میدان خارجی سمت گیری پیدا کنند. اما مغناطش غیر صفر مواد فرومغناطیس و فری مغناطیس از برهم کنش یون‌های مغناطیسی حاصل می‌شود. این برهم کنش‌ها چندان قوی‌اند که می‌توانند همخطی متقابل در گشتاورهای مغناطیسی ایجاد کنند [۱۳].

در ادامه این برهم کنش‌ها را به طور مختصر توضیح می‌دهیم.

## ۲-۶-۱- برهم کنش دو قطبی-دوقطبی

آشکارترین برهم کنش بین یون‌های مغناطیسی، تأثیر میدان مغناطیسی یک دوقطبی بر دو قطبی همسایه‌اش است. اما این برهم کنش، همان گونه که محاسبات ساده‌ی زیر نشان می‌دهند، جز در دماهای بسیار پائین، بسیار ضعیف است به طوری که می‌توان گفت که برهم کنش مغناطیسی بین دو قطبی‌ها کوچکتر از آن است که بتواند مسئول نظم مغناطیسی باشد. در فاصله‌ی  $d$  از یک دو قطبی با قدرت  $m_m$ ، شدت میدان  $H$  از مرتبه‌ی  $(4\pi d^3/m_m)$  است و بزرگی انرژی مغناطیسی دوقطبی مشابهی در میدان  $H$  از مرتبه‌ی زیر است:

$$m_m B = \mu_0 m_m H = \mu_0 m_m^2 / (4\pi d^3) \quad (1-6-2)$$

اگر  $m_m$  مگنتون بور ( $9.27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ ) و  $d$  فاصله‌ی بین اتمی ( $0.3 \text{ nm}$ ) باشد، این انرژی  $J \sim 3 \times 10^{-25}$  است. این انرژی با انرژی گرمایی  $KT$  در دمائی حدود  $10^{-2} \text{ K}$  معادل است. در نتیجه، همخطی متقابل گشتاورها در اثر برهم کنش مستقیم مغناطیسی فقط می‌تواند در دماهای خیلی پائین صورت گیرد [۱۳].

## ۲-۶-۲- برهم کنش تبادلی

بررسی‌ها نشان داده است که برهم کنش دو قطبی-دو قطبی نمی‌تواند فرومغناطیس را توجیه کند و باید به دنبال برهم کنش دیگری بود که خیلی قویتر باشد. رهیافت صحیح مسأله اولین بار توسط هایزنبرگ انجام شد. لازمه‌ی اصل طرد پائولی نیرویی است وابسته به اسپین، زیرا اصل طرد اسپین را شامل می‌شود. این نیرو یک نیروی تبادلی قوی است؛ زیرا از همان مرتبه‌ی بزرگی نیروی کولنی است. برای مثال مولکول هیدروژن را در نظر بگیرید. در این مولکول، دو الکترون وجود دارد که در میدان کولنی در هسته حرکت می‌کنند. دو احتمال برای ترتیب قرار گرفتن اسپین‌های این الکترون‌ها وجود دارد: یا اسپین‌ها موازی و یا اینکه پادموازیند. اگر اسپین‌ها موازی باشند اصل طرد اقتضا می‌کند که الکترون‌ها از هم دور باشند، اگر اسپین‌ها پادموازی باشند، الکترون‌ها ممکن است به هم نزدیک شوند و توابع موج آنها به نحو قابل ملاحظه‌ای همپوشانی پیدا کنند. این دو آرایش اسپینی، انرژی‌های مختلفی دارند؛ وقتی الکترون‌ها به هم نزدیکند، به واسطه‌ی نیروی دافعه‌ی بزرگ کولنی بین آنها، انرژی افزایش می‌یابد. این مورد به تنهایی حالت اسپین‌های موازی را مرجح می‌کند، ولی موارد دیگری هستند که مورد قبلی را جبران و حالت اسپین‌های پادموازی را مرجح می‌کنند. این که کدام حالت واقعاً وجود دارد بستگی به این دارد که کدامیک از موارد فوق غالب است. در مولکول هیدروژن، حالت پایه متناظر با آرایش پاد موازی، یعنی حالت غیر مغناطیسی است. ولی در مواد فرومغناطیس حالت عکس غالب است و آرایش موازی انرژی کمتری دارد.

انرژی بین دو اسپین را می‌توان به شکل  $V_{ex} = -J S_1 \cdot S_2$  که  $S_1$  و  $S_2$ ، اسپین‌ها هستند و  $J$  ثابت تبادل نام دارد، نوشت. انرژی  $V_{ex}$  انرژی تبادلی نامیده می‌شود. برای اینکه برهم کنش فوق به فرومغناطیس منجر شود، ثابت  $J$  باید مثبت باشد، زیرا انرژی حالت اسپین‌های موازی ( $S_1 = S_2$ ) مساوی ( $-J S^2$ ) است، در حالی که در حالت اسپین‌های پادموازی ( $S_1 = -S_2$ ) مقدار انرژی ( $J S^2$ ) است، در نتیجه فقط در صورتی که  $J$  مثبت باشد، ( $-J S^2$ ) کوچکتر از ( $J S^2$ ) است.

نکته این است که اصل طرد به یک نیروی وابسته به اسپین بین گشتاورهای مغناطیسی منجر می‌شود، که شدت این نیرو اساساً توسط برهم کنش کولنی بیان می‌شود که خیلی قویتر از برهم کنش دوقطبی-دوقطبی است. این برهم کنش، برهم کنش تبادلی مستقیم است [۱۱].

### ۲-۶-۳- برهم کنش تبادلی غیر مستقیم

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

مدل هایزنبرگ که برای سیستم‌های با توابع موج جایگزیده تعریف شد، نیاز به پرش الکترون دارد. احتمال پرش الکترون از حالت  $4f$  به حالت دیگر در جایگاه کناری خیلی پایین است و بنابراین تبادل هایزنبرگ در این جا کار نمی‌کند. در این حالت (یعنی در مورد فلزات خاکی نادر) الکترون‌های رسانشی نقش واسطه را دارند. یعنی در هر جایگاه، الکترون‌های رسانشی اطراف خود را قطبیده می‌کنند و جهت آنها را در جهت خود قرار می‌دهند. (توابع موج الکترون‌های آزاد لایه‌ی ظرفیت  $6s$  دارای دامنه‌ی موج قابل توجهی در  $f$ ‌های کوچک هستند). این الکترون‌های رسانشی قطبیده شده، به دلیل اینکه توابع موج آنها گسترده‌ترند، ارتباط اسپینی را با جایگاه‌های دیگر برقرار می‌کنند. این شکل از تبادل غیر مستقیم معمولاً به مدل RKKY معروف است [۱۴].

### ۲-۶-۴- برهم کنش ابر تبادلی

در ساختمان بلوری مغناطیس‌های سرامیکی نظیر فریت‌ها، آنیون‌های غیر مغناطیسی نظیر اکسیژن در آرایشی خاص، پیکربندی اصلی ساختار را تشکیل داده و کاتیون‌های مغناطیسی نظیر آهن فضا‌های خالی بین آنیون‌ها را اشغال می‌کنند. در این حالت برهم کنش بین آن دسته از کاتیون‌های مغناطیسی که اربیتال الکترونی آنها با یکدیگر همپوشانی ندارند از طریق الکترون‌های موجود در آنیون‌های غیر مغناطیسی که واسطه قرار گرفته‌اند صورت می‌گیرد. این نوع برهم کنش به برهم کنش ابر تبادلی معروف است و تعیین کننده نظم مغناطیسی این نوع ساختارهاست. در یک ساختار مغناطیسی زمانی که یک کاتیون فلزی در شبکه فرعی  $a$  و کاتیون دیگری در شبکه فرعی  $b$  و یون اکسیژن بین آنها قرار می‌گیرد، همپوشانی اربیتال‌های توابع موج  $2p$  اکسیژن و  $3d$  کاتیون‌های فلزی فقط با اسپین‌های یکسان امکان پذیر است. زیرا در حالت پایدار یون اکسیژن دارای دو بار منفی بوده و نسبت دادن یک یا سه بار منفی به آن صحیح نیست. این نوع از همپوشانی در برهم کنش ابر تبادلی سبب می‌شود که نظم مغناطیسی موجود در شبکه‌های فرعی  $a$  و  $b$  پاد موازی شده و سبب شکل‌گیری نظم‌های پادفرومغناطیس و فری مغناطیس در اکسیدهای مغناطیسی شود [۱۵].



## فصل سوم مختصری بر فیزیک منگنایت‌ها

### ۳-۱- مقدمه

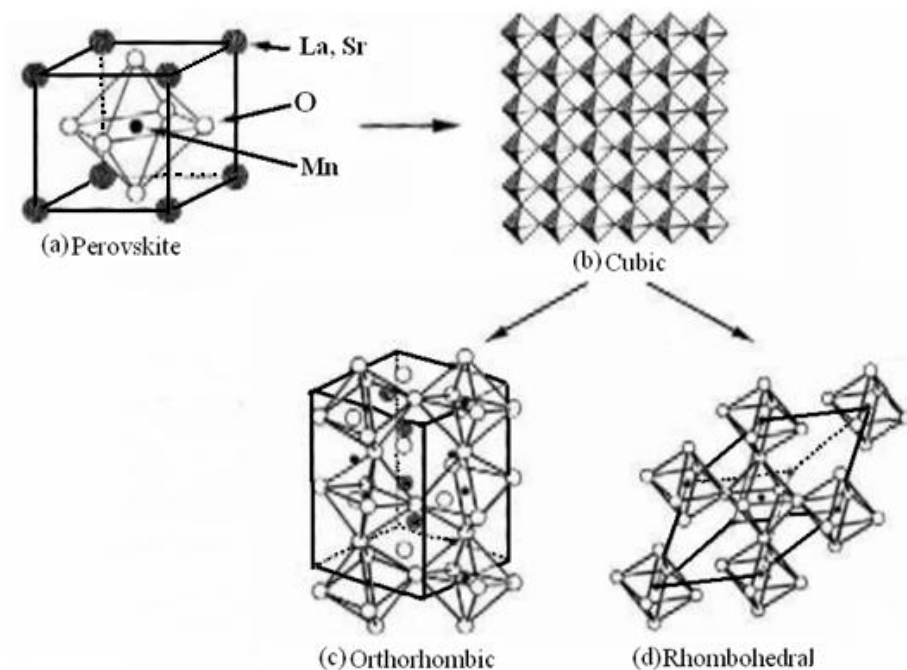
منگنایت‌ها دسته‌ای از اکسیدهای منگنز هستند که از نظر بلوری دارای ساختار پروسکایتی یا لایه‌ای می‌باشند که خواص کاربردی زیادی دارند. از جمله‌ی این کاربردها می‌توان به استفاده در حافظه‌های مغناطیسی، حسگر میدان مغناطیسی، هد مغناطیسی، جاذب امواج رادار و..... اشاره کرد.

مواد CMR، شامل منگنایت‌های پروسکایتی با ترکیبات شیمیایی مختلف هستند. در منگنایت‌ها بر هم کنش قوی بین درجات آزادی سیستم وجود دارد که باعث پیچیدگی فیزیک حاکم بر آنها می‌شود. از جمله‌ی این درجات آزادی می‌توان بار، اربیتال، شبکه و اسپین را نام برد. همچنین بر هم کنش قوی بین درجات آزادی باعث به وجود آمدن تنوع فازی بالایی در سیستم منگنایت‌ها می‌شود. در نمودار فازی این ترکیبات متغیرهای زیادی وجود دارند که تغییر هر کدام از آنها خواص منگنایت‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در این نمودارها انواع فازهای الکتریکی، مغناطیسی و بلوری دیده می‌شود. شبکه بلوری یکی از درجات آزادی تأثیر گذار بر روی خواص منگنایت‌ها است. عوامل زیادی نیز بر روی شبکه‌ی بلوری تأثیر می‌گذارند. از جمله عواملی که نقش آنها بر روی ساختار بلوری به طور تجربی برای منگنایت‌ها بررسی شده است می‌توان آلایش سیستم منگنایت‌ها با عناصر دیگر، دما، میدان مغناطیسی، میانگین شعاع یون‌های جانشین شده و اثر یان تلو

را نام برد. در ادامه به طور خلاصه ساختار بلوری و مغناطیسی منگنیت‌های پروسکایتی و عوامل تأثیر گذار بر روی آنها بررسی می‌شود.

### ۳-۲- ساختار بلوری و مغناطیسی منگنیت‌ها

فرمول شیمیایی منگنیت‌های پروسکایتی بصورت  $A_{1-x}B_xMnO_3$  می‌باشد که در آن A یک یا چند عنصر سه ظرفیتی مانند La، Nd، Pr، Sm و B یک یا چند عنصر دو ظرفیتی مانند Sr، Ba، Ca، Pb و یا یک عنصر یک ظرفیتی مثل Na، K، Ag می‌باشد [۱۶-۱۹]. یک ترکیب پروسکایت با فرمول شیمیایی  $AMnO_3$  دارای ساختار مکعبی است. همان‌طور که در شکل (۱-۳a) دیده می‌شود یون Mn توسط یک هشت وجهی که از اتم‌های اکسیژن تشکیل شده احاطه می‌شود. عناصر B با درصد آرایش x در ترکیب  $AMnO_3$  در جایگاه A قرار می‌گیرند که میزان آرایش، یکی از مواردی است که باعث تغییر ساختار بلوری پروسکایتی از مکعبی به ساختارهای دیگر از جمله راست گوشه و لوزی وجه است که در شکل ۱-۳ (c) و (d) تفاوت این دو ساختار با ساختار مکعبی دیده می‌شود.



شکل ۱-۳- (a,b) ساختار پروسکایتی مکعبی، (c) ساختار راست گوشه و (d) ساختار لوزی وجه منگنیت‌ها [۲۰].

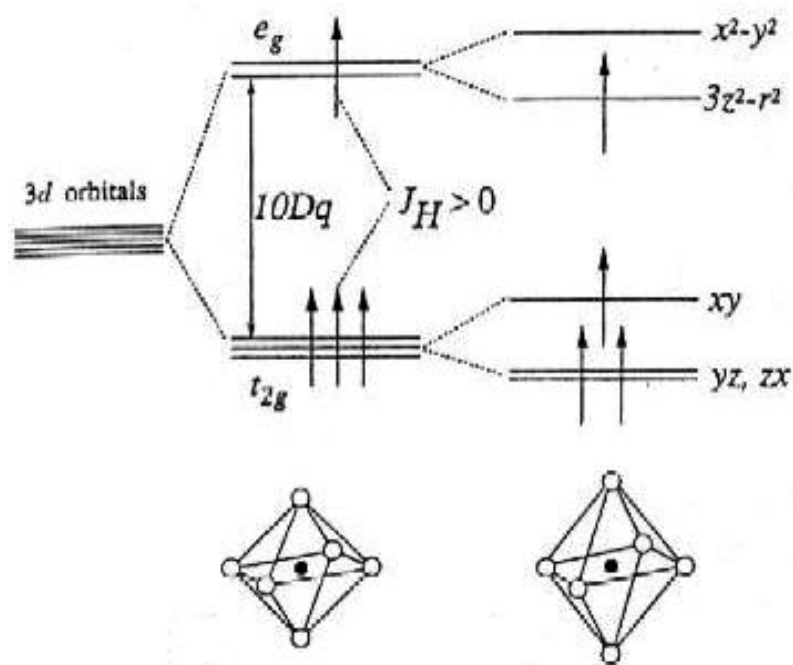
منگنیت‌ها در موارد نادری دارای ساختار بلوری پروسکایت مکعبی می‌باشند و بر اثر عواملی مانند آرایش، دما، فشار، میدان مغناطیسی، تغییر میانگین شعاع کاتیون‌های در جایگاه A ساختار پروسکایتی و اثر یان-تالر، ساختار بلوری آنها ممکن است تغییر کند [۱۹و۲۱].

تغییر در ساختار بلوری منگنات‌ها ممکن است بر اثر چرخش یا کج شدن هشت وجهی  $MnO_6$ ، جابه‌جا شدن کاتیون‌ها و واپیچش هشت وجهی  $MnO_6$  ایجاد شود [۲۱]. جابه‌جا شدن کاتیون‌ها باعث تغییر ثابت‌های شبکه و واپیچش کوچکی در هشت وجهی  $MnO_6$  می‌شود. جابه‌جا شدن کاتیون‌ها و واپیچش هشت وجهی  $MnO_6$  معمولاً با هم در ارتباط هستند. واپیچش هشت وجهی  $MnO_6$  ممکن است ناشی از اثر یان-تلر باشد. چرخش یا کج شدن هشت وجهی  $MnO_6$  که ممکن است ناشی از عدم تطابق شعاع یون‌های جانشین شده در جایگاه A ساختار پروسکایتی باشد باعث چرخش هشت وجهی‌های کناری آن می‌شود. چرخش هشت وجهی‌های کناری بر خلاف چرخش هشت وجهی اصلی است. در ترکیب  $LaMnO_3$ ، که منگنات‌های مختلف از آلایش آن به دست می‌آیند، یون‌های منگنز به صورت  $Mn^{3+}$  هستند که لایه‌ی آخر آنها دارای تبهگنی دوگانه‌اند. با آلایش آن با مقدار  $x$ ، تعداد یون‌های  $Mn^{3+}$  به  $1-x$  و تعداد یون‌های  $Mn^{4+}$  در هر یاخته به  $x$  می‌رسد. اثر یان-تلر مربوط به یون‌های  $Mn^{3+}$  است که دارای تبهگنی هستند. بنابراین در آلایش‌های با مقدار کم، اثر یان-تلر به صورت قوی در شبکه بلوری وجود دارد. با افزایش مقدار آلایش، تعداد یون‌های  $Mn^{3+}$  کاهش یافته و واپیچش ناشی از اثر یان-تلر در شبکه بلور کاهش می‌یابد.

### ۳-۳- ساختار الکترونی منگنات‌ها

عدد اتمی منگنز ۲۵ و آرایش الکترونی آن در حالت پایه به صورت  $[Ar] 4s^2 3d^5$  است. لایه‌ی آخر اتم منگنز به صورت لایه‌ی نیمه پر  $3d$  می‌باشد که دارای تبهگنی پنج گانه است. این اتم هنگامی که در ساختار بلوری منگنات‌ها قرار می‌گیرد به صورت یونهای  $Mn^{4+}$  و  $Mn^{3+}$  در می‌آید. زمانی که یون منگنز در داخل هشت وجهی  $MnO_6$  قرار می‌گیرد، تراز  $3d$  آن تحت تأثیر وجود میدان‌های بلوری ناشی از تشکیل این هشت وجهی شکافته می‌شود که در شکل ۳-۲ نشان داده شده است. تراز  $3d$  به دو تراز با نام‌های  $e_g$  و  $t_{2g}$  شکافته شده که تراز  $t_{2g}$  با ارییتال‌های  $d_{xy}$  و  $d_{yz}$  و  $d_{zx}$  دارای انرژی پائین‌تری نسبت به تراز  $e_g$  است که دارای دو ارییتال با نام‌های  $d_{x^2-y^2}$  و  $d_{3z^2-r^2}$  است.

$Mn^{3+}$  از نظر الکترونی دارای آرایش  $t_{2g}^3 e_g^1$  و اسپین کل  $S=2$  و  $Mn^{4+}$  از نظر الکترونی به صورت  $t_{2g}^3 e_g^0$  و اسپین کل  $S=3/2$  است. الکترون‌های لایه‌ی  $e_g$  یک پیوند قوی با الکترون‌های  $2p$  اکسیژن دارند. الکترون‌های  $e_g$  می‌توانند نقش الکترون‌های رسانشی را بازی کنند، زمانی که در ارییتال‌های  $e_g$  کمبود الکترون به وجود می‌آید، می‌توان گفت که در این ارییتال‌ها حفره ایجاد می‌شود و یون  $Mn^{3+}$  به  $Mn^{4+}$  تبدیل می‌شود. اما الکترون‌های تراز  $t_{2g}$  پیوند بسیار ضعیفی نسبت به الکترون‌های  $e_g$  با الکترون‌های ارییتال  $2p$  اکسیژن دارند. ارییتال‌های  $t_{2g}$  با شکافتگی تحت تأثیر میدان بلوری به یک پایداری می‌رسند به طوری که الکترون‌ها در تراز  $t_{2g}$  کاملاً جایگزیده‌اند و اسپین کل آنها  $S=3/2$  است (قرارگیری الکترون‌ها در این ترازها طبق قاعده‌ی هوند است). اثر مهم در جداسازی ترازها جفت شدگی قوی است که بین الکترون‌های رسانشی لایه‌ی  $e_g$  با اسپین  $S=1/2$  و الکترون‌های جایگزیده‌ی تراز  $t_{2g}$  با اسپین  $S=3/2$  است که این جفت شدگی را نیز می‌توان به وسیله‌ی قانون هوند توجیه کرد.



شکل ۳-۲- شکافتگی تراز ۳d یون منگنز با تبهگنی پنج گانه به ترازهای  $e_g$  و  $t_{2g}$  را نشان می دهد، سمت چپ: یون مرکزی، منگنز، در یک محیط با تقارن مکعبی، سمت راست: یون مرکزی در یک محیط با تقارن چارگوشی [۲۰].

### ۳-۳-۱- جفت شدگی هوند

در بخش قبل دیده شد که در حضور میدان بلوری، لایه  $d$  با تبهگنی پنج تایی به دو زیر لایه  $e_g$  و  $t_{2g}$  تبدیل می شود که لایه  $e_g$  از لحاظ انرژی بالاتر از لایه  $t_{2g}$  قرار دارد. با آرایش منگنایت ها و تزریق حفره به درون آنها، الکترون های لایه  $e_g$  برداشته می شوند ولی الکترون های لایه  $t_{2g}$  تحت تأثیر قرار نمی گیرند و جمعیت آنها ثابت می ماند. طبق قاعده هوند اسپین آنها به صورت موازی در می آید. در این حالت اسپین لایه  $t_{2g}$ ،  $S=3/2$  می باشد. همچنین اسپین کل لایه  $t_{2g}$  به صورت یک بردار کلاسیکی در نظر گرفته می شود. برهم کنش بین الکترون های لایه  $e_g$  و  $t_{2g}$  با جمله زیر که به جفت شدگی هوند معروف است، تقریب زده می شود:

$$H_{Hund} = -J_H \sum_i S_i \cdot S_i \quad (1-3-3)$$

که در آن اسپین الکترون های  $e_g$  و اسپین الکترون های لایه  $t_{2g}$  یون منگنزی است که در جایگاه  $\lambda$  قرار دارد.  $J_H > 0$  جفت شدگی هوند بین الکترون های متحرک لایه  $e_g$  و الکترون های جایگزیده لایه  $t_{2g}$  می باشد. انرژی جفت شدگی  $J_H$  برای منگنایت ها بین ۲ تا ۳ الکترون ولت است. در حد جفت شدگی قوی،  $\frac{J_H}{t_{ij}} \rightarrow \infty$ ، میزان همپوشانی بین اربیتال های  $p$  اکسیژن و  $e_g$  منگنز به وسیله رابطه اندرسون و هاسگاوا به صورت زیر داده می شود [۲۲]:

$$t_{ij} = t_{ij}^0 \text{Cos}((\theta_i - \theta_j)/2) \quad (2-3-3)$$