نشریه علوم دانشگاه خوارزمی
جلد ۱۲، شمارهٔ ۴
تاریخ چاپ پاییز ۱۳۹۲

سنتز، مشخصه‌یابی و بررسی دمای گذار نظم بار نانوذرات $La_{2-x}Sr_xNiO_4(x \approx ۰/۳۳)$ به اندازهٔ ذرات

مهدی حسن شاه، *محمد ابراهیم قاضی؛ دانشگاه شاهرود، دانشکده فیزیک
بهرام بهرامیان؛ دانشگاه شاهرود، دانشکده شیمی
محمدحسین احسانی؛ دانشگاه سمنان، گروه فیزیک

چکیده

نیکلایت با فرمول عمومی $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ و با در صد آلایش $x \approx ۰/۳۳$ به روش سل- ژل تهیه شد. با تغییر در دمای بازپخت و پارامترهای رشد سعی شد ذراتی با اندازه‌های دانه متفاوت ایجاد شود. ساختار بلوری و خصوصیات فیزیکی آن‌ها به‌وسیلهٔ تکنیک‌های *طیف پراش پرتو X*، تبدیل فوریه طیف عبوری مادون قرمز، *طیف سنجی پاشندگی انرژی پرتو X ساطع شده*، *میکروسکوپ الکترونی روبشی و* اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی با دما *بررسی شد*. نتایج XRD و بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها با SEM نشان داد که کمترین دمای بازپختی که در آن فاز خالص تتراگونال مورد نظر تشکیل می‌شود، ۹۲۰ درجهٔ سانتی‌گراد است. با افزایش دمای بازپخت، اندازهٔ بلورک‌ها از ۵۰nm تا ۲μm افزایش یافت. اندازه‌گیری طیف عبور اپتیکی (FTIR) نمونه‌ها نشان داد طول پیوند Ni-O در نمونهٔ دارای اندازهٔ بلورک کوچک‌تر، کوتاه‌تر است که این نتیجه در تطابق با کاهش ثابت‌های شبکه a و c با کاهش دمای بازپخت و اندازهٔ بلورک‌ها است. نتایج اندازه‌گیری‌های مقاومت الکتریکی با دما نشان داد که دمای نظم بار با کاهش اندازه ذرات کاهش می‌یابد.

مقدمه

پس از کشف ابررساناهای دمای زیاد، $La_{2-x}Sr_xCuO_4$، نیکلایت‌ها، $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ توجه زیادی را به خود جلب کرده است. $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ که ساختاری شبیه به $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ دارد، در دماهای پایین در عوض بروز پدیدهٔ ابررسانایی، با توجه به‌مقدار آلایش، x، نظم بار را نشان می‌دهد [۲]، [۱]. ترکیبات اولیهٔ آن‌ها، La_2NiO_4 و La_2CuO_4 هر دوعایق‌های مات آنتی‌فرومغناطیس با ساختاری لایه‌ای پروسکایت K_2NiF_4 (تتراگونال، با گروه فضایی ۱۴/mmm) هستند. گاف نواری (یعنی گاف نواری بین حالت‌های اشغال نشدهٔ 3d عناصر Cu/Ni و حالت‌های اشغال شدهٔ 2p اکسیژن) در La_2NiO_4 تقریباً ۳/۵ eV، دو برابر بزرگ‌تر از مقدارآن در La_2CuO_4 است [۳]. جفت‌شدگی اسپینی درون هر کدام از صفحات Ni/CuO_2 خیلی قوی‌تر از اسپین‌هایی است که در بین صفحات مجاور قرار می‌گیرند [۴]. با تزریق حفرهٔ کافی درون این سیستم‌ها که

واژه‌های کلیدی: نیکلایت، سل-ژل، نظم بار، خواص الکتریکی
دریافت ۹۱/۹/۱۸ پذیرش ۹۲/۶/۲۵
*نویسنده مسئول mghazi@shahroodut.ac.ir

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]

با جانشینی یون‌های Sr^{2+} به‌جای یون‌های La^{3+} انجام می‌شود، La_2NiO_4 و La_2CuO_4 رفتار الکتریکی متفاوتی از خود نشان می‌دهند [۶]، [۵].

در نیکلایت‌ها رفتار فلزی در حدود x=1 ظاهر می‌شود، در صورتی که ترکیب $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ برای x ≥۰/۰۵۵ ابررسانا می‌شود. نتایج پراکندگی نوترونی، نظم بار را در سیستم $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ برای x۰≤/۰۵۵ نشان می‌دهد. در $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ابررسانایی برای هیچ مقداری از x مشاهده نشده است. به‌نظر می‌رسد که حامل‌های حفره آلایش شده، تفاوت رفتاری چشم‌گیری را بین نیکلایت‌ها و کوپرایت‌ها ایجاد می‌کند [۸]، [۷]. وجود نداشتن ابر رسانایی در $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ کپه‌ای،احتمالاً به‌دلیل اندازهٔ کوچک پلارون در این سیستم است [۹]. تفاوت در خواص الکتریکی و مغناطیسی این دو سیستم به جفت‌شدگی قوی الکترون شبکه و تحرک کم حامل‌های بار نیکلات‌ها نسبت داده می‌شود [۱۰].

حفره‌های آلایش شده در نیکلایت‌ها را که می‌توان با جای‌گزینی یون‌هایی دو بار مثبت از قبیل Sr^{2+}, Ca^{2+} یا Ba^{2+} با یون‌های La^{3+} ایجاد کرد، در دماهای کم تمایل به‌منظم شدن در راستاهای خاصی درون سیستم را دارند که دمای گذار به این فاز نظم‌دار را دمای نظم بار می‌نامند. در نمونه کپه‌ای $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ با x=۱/۳، دمای گذار به فاز نظم بار در حدود ۲٤۰K است. از آن‌جاکه نظم بار در سیستم نیکلایت‌ها یک طبیعت دو بعدی دارد، بنا بر این یک فرم شبه نواری دارد که نوار بار[۱] نامیده می‌شود. نتایج حاصل از پراکندگی نوترون نشان می‌دهد چنان‌که تراکم حفره افزایش می‌یابد، نظم آنتی‌فرومغناطیس سه بعدی به هم‌بستگی دو بعدی درون صفحات NiO_2 تبدیل می‌شود [۱۱].

در این تحقیق به سنتز ترکیب $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ با x=۱/۳ به‌روش سل- ژل می‌پردازیم و اثرهای تغییر دما در مراحل مختلف سنتز، بر روی ساختار و اندازهٔ ذرات بررسی شده است. هدف تهیه ذرات با اندازه کم‌تر و بررسی وابستگی دمای نظم بار به اندازهٔ ذرات است.

مراحل آزمایشگاهی

نانوذرات $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ (x≈۰/۳۳) به‌روش سل-ژل سنتز شده‌اند.

$(CH_3COO)_2$ $Ni\cdot 4H_2O$, $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$, $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$ به‌عنوان مواد اولیهٔ به‌کار برده شده‌اند. در این روش نیترات‌های فلزی (La, Sr, Ni) با استوکیومتری معین (جمع غلظت یون‌های فلزی M= ۰/۲۶-۰/۲۳) در صد میلی‌لیتر آب دوبار یونیزه حل شدند. سپس مقدار مشخصی اسید نیتریک غلیظ و اتیلن گلیکول به محلول اضافه شده و در دمای ۸۰ درجهٔ سانتی‌گراد بر روی‌هات پلیت به آهستگی دی‌هیدرولیز شد تا ژل تهیه شود. ژل تهیه شده در ۴۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد برای چند ساعت حرارت داده شد تا اجزای آلی باقی مانده در محلول حذف شوند. سپس مادهٔ حاصل در مجاورت هوا برای ۶ ساعت در دماهای ۸۰۰، ۹۲۰، ۱۰۰۰ و ۱۳۰۰درجهٔ سانتی‌گراد برای تهیهٔ نانوذرات باز پخت شد. نمونه‌های باز پخت شده در دماهای مختلف به‌ترتیب

۱. Charge stripe

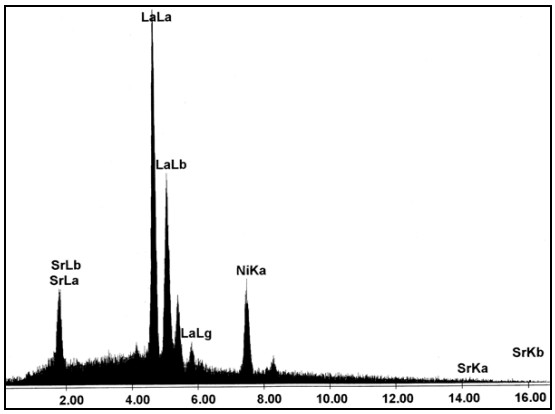
[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]

با N-۸۰۰، N-۹۲۰، N-۱۰۰۰ وN-۱۳۰۰ نام‌گذاری شدند. به‌منظور بررسی خواص ساختاری، خواص پیوندی، مورفولوژی و غلظت عناصر ترکیب به‌ترتیب از XRD ، FTIR و FE-SEM و EDX استفاده شده است. اندازه‌گیری‌های مقاومت الکتریکی نمونه‌ها با روش چهار پایانه‌ای انجام شده است.

نتایج وبحث

طیف‌سنجی پاشندگی انرژی پرتو X[1]

EDX روشی تحلیلی است که برای محاسبهٔ مقادیر اجزای سازندهٔ عناصر در ترکیب یا تحلیل مشخصه‌های شیمیایی نمونه به‌کار می‌رود. تعداد و انرژی پرتوهای X ساطع شده با دستگاه EDX اندازه‌گیری شده که این امکان مشخص کردن ترکیب عنصری نمونه را می‌دهد. طیف EDX نمونه N-۱۰۰۰ در شکل ۱ نمایش داده شده است. تحلیل نتایج درصد اتمی EDX نشان داد که درصد عناصر موجود در ترکیب خیلی نزدیک مقادیر مورد انتظار است.



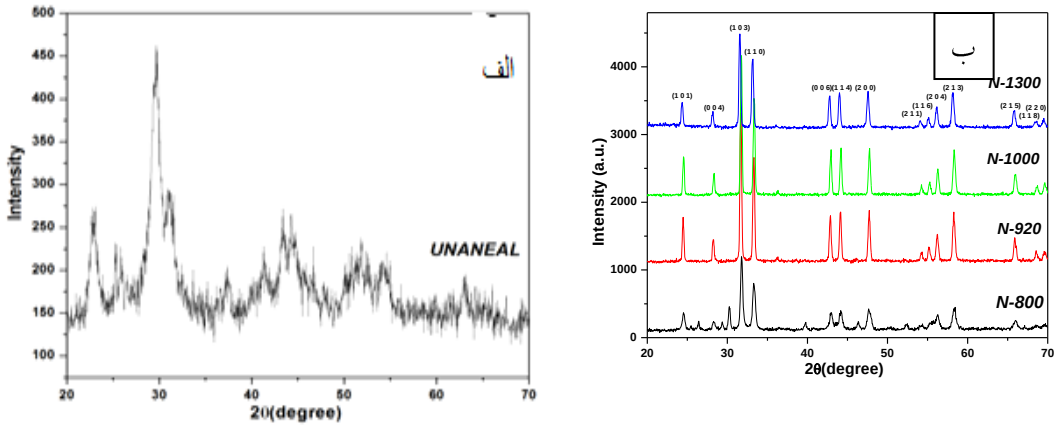
شکل ۱. آنالیز EDX نمونه N-۱۰۰۰

خواص ساختاری

به‌منظور اطلاع از ساختار نمونه‌های رشد داده شده، از دستگاه XRD با گسیل خط طیفی $Cu_{K\alpha}$ با طول موج ۱/۵۴۰۵ آنگستروم استفاده شده است. طرح‌های پراش نمونه‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. موقعیت پیک‌های ظاهر شده در طیف متناظر با پیک‌های مربوط به $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ (x ≈۰/۳۳) با ساختار تتراگونال است. طیف‌های XRD نمونه‌ها نشان می‌دهد با افزایش دمای بازپخت، شدت قله‌ها در طیف پراش افزایش و پهنای قله‌های حاصل از پراش پرتو x در نیمهٔ حداکثر کاهش می‌یابد، که این می‌تواند بیان‌گر افزایش اندازهٔ بلورک‌ها و بهبود خاصیت بلوری باشد.

۱. Energy dispersive X-ray spectroscopy

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]



شکل ۲. طیف‌های XRD الف) نمونه بدون باز پخت، ب) نمونه‌های باز پخت شده در دماهای مختلف

در این نمونه‌های بس بلوری اندازه متوسط بلورک‌ها را می‌توان با استفاده از رابطهٔ شرر [۱۲] محاسبه کرد:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

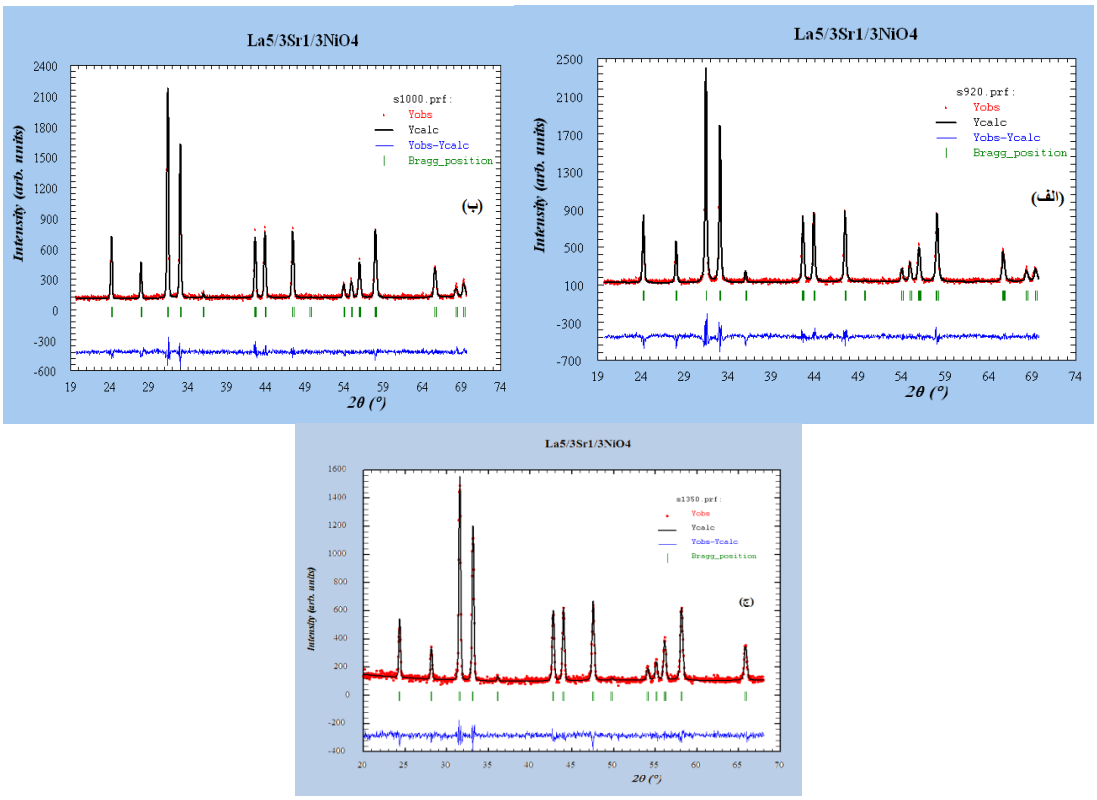
در این رابطه D اندازهٔ بلورک‌ها، β تمام پهنا در نیمهٔ حداکثر شدت (FWHM)، و λ طول موج پرتو X است. برای نمونه‌های باز پخت شده در دمای ۸۰۰، ۹۲۰، ۱۰۰۰ و ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، اندازهٔ بلورک‌ها به‌ترتیب حدود ۳۵/۵، ۴۷/۶، ۵۸/۷ و ۷۷/۸ نانومتر به‌دست آمد که نشان‌دهندهٔ افزایش اندازهٔ بلورک‌ها با افزایش دمای باز پخت است.

در شکل ۳ طرح‌های پراش XRD به‌همراه تحلیل ریتولد نمونه‌های N-۹۲۰، N-۱۰۰۰ و N-۱۳۰۰ نشان داده شده است. از برازش داده‌ها با ریتولد، ساختار نمونه‌ها تطابق خوبی با ساختار گزارش شده K_2NiF_4 با گروه فضایی ۱۴/mmm نشان می‌دهد. از تحلیل ریتولد ثابت‌های شبکه نیز محاسبه شد که در جدول ۱ گزارش شده است. از مقایسهٔ ثابت‌های شبکه با یکدیگر مشاهده می‌شود که با افزایش دمای بازپخت از ۹۲۰ به ۱۰۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، ثابت‌های a و c افزایش یافته است و به‌تبع آن حجم یاخته نیز افزایش یافته است. اما با افزایش دما از ۱۰۰۰ به ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد، ثابت‌های a و c کاهش یافته است و در نتیجه حجم یاخته هم کاهش یافته است. این تغییرات احتمالاً به این دلیل است که در بازپخت نهایی دانه‌ها بزرگ‌تر و تهی جاها و نواقص شبکه کم‌تر شده که منجر به کاهش حجم یاختهٔ واحد شده است.

جدول ۱. ثابت‌های شبکه a و c برای نمونه‌های مختلف و v حجم یاخته مربوط به آن‌ها بر اساس تحلیل ریتولد

نمونه	N-۹۲۰	N-۱۰۰۰	N-۱۳۰۰
a=b(Å)	۳/۸۲۹	۳/۸۳۳	۳/۸۲۸
c(Å)	۱۲/۷۳۱	۱۲/۷۳۳	۱۲/۷۰۱
V(Å^3)	۱۸۶/۶۱۷	۱۸۷/۰۳۷	۱۸۶/۰۹۶

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]

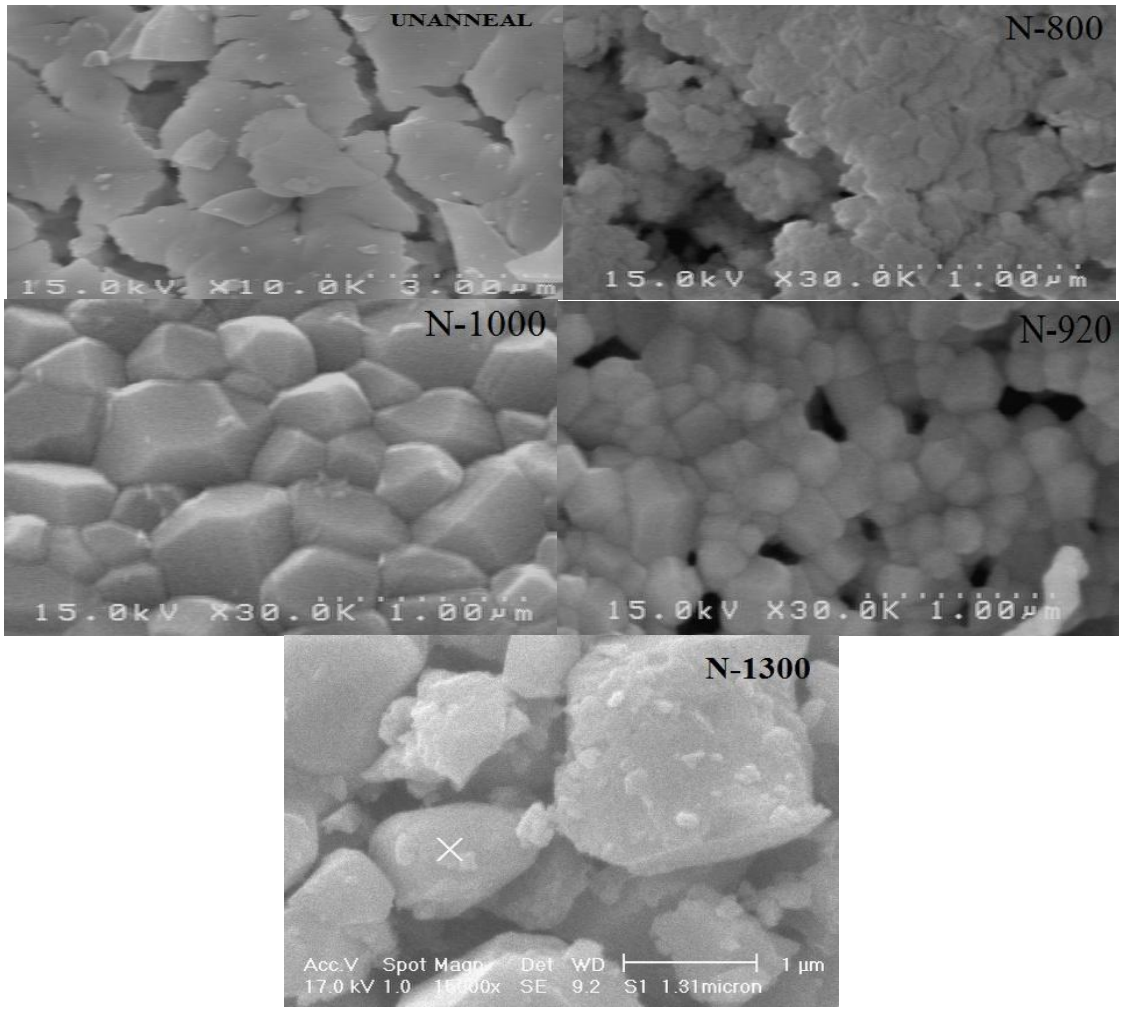


شکل۳. الف،ب و ج) الگوی‌های پراش اشعهٔ x داده‌های تجربی به‌همراه تحلیل ریتولد، به‌ترتیب برای نمونه‌های N-۹۲۰، N-۱۰۰۰ و N-۱۳۰۰

مورفولوژی

برای بررسی مورفولوژی سطح پودرهای تولید شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Leo1455VP استفاده شد. تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح نمونه‌های بدون بازپخت و با دماهای بازپخت ۸۰۰، ۹۲۰، ۱۰۰۰ و ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد در شکل ٤ نشان داده شده است. نمونه بدون باز پخت شامل ذره‌هایی با اندازهٔ ۵۰nm است. نمونه باز پخت شده در دمای ۸۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد متشکل از نانوذراتی با قطر میانگین ۸۰nm است. در این دما چنان‌چه از طرح پراش نیز مشاهده می‌شود هنوز فاز خالص را نمی‌توان مشاهده کرد و به‌علاوه ذرات به‌شدت بهم چسبیده و مرز مشخصی را نمی‌توان بین آن‌ها تمیز داد. افزایش در دمای باز پخت تا ۹۲۰ درجهٔ سانتی‌گراد منجر به تشکیل نانوذراتی با قطر میانگین ۱٤۰nm می‌شود که این دمای بازپخت، پایین‌ترین دمایی است که در آن ذرات دارای مرزهای مشخص بین یک‌دیگر و فاز خالص ساختار تتراگونال تشکیل می‌شود. با افزایش بیش‌تر دمای باز پخت تا ۱۰۰۰ و ۱۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد ذراتی با قطر میانگین ۳۰۰nm و ۲μm تشکیل شده‌اند که در این حالت باز هم شرایط فوق قابل مشاهده است با این تفاوت که اندازهٔ ذرات نسبت به حالت قبل کمی بزرگ‌تر شده است. مقایسهٔ تصاویر نشان می‌دهند با افزایش دمای باز پخت اندازهٔ ذرات افزایش می‌یابد و مرز بین ذرات مشخص تر و توزیع آن‌ها یک‌نواخت‌تر می‌گردد.

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]

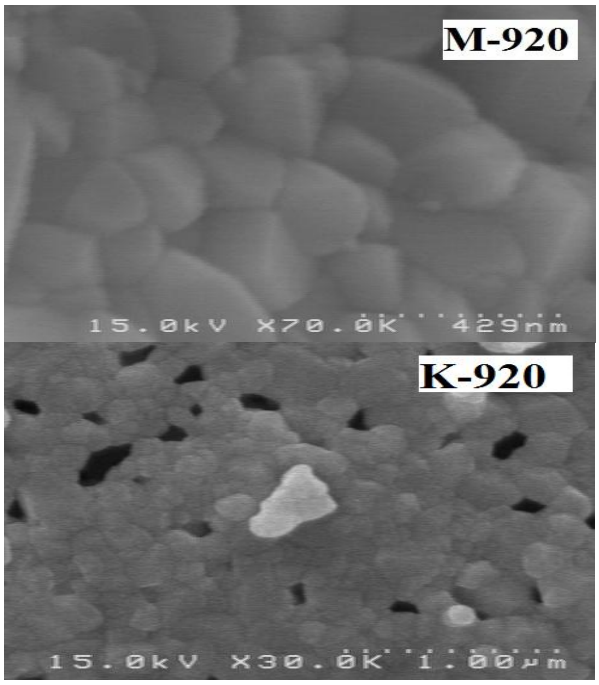


شکل ۴. تصاویر FE-SEM برای نمونه‌های بدون باز پخت، N-۸۰۰، N-۹۲۰، N-۱۰۰۰ و N-۱۳۰۰

بررسی تغییر پارامترهای رشد در سنتز نانوذرات

برای بررسی اثر تغییر دمای سل به ژل، دو نمونهٔ K-۹۲۰ و M-۹۲۰ به‌ترتیب با افزایش دمای سل به ژل از ۸۰ درجهٔ سانتی‌گراد به ۱۰۰ و ۱۳۰ درجهٔ سانتی‌گراد آماده شدند که تصاویر FE-SEM مربوط به آن‌ها در شکل ۵ مشاهده می‌شود. تصویر نمونهٔ K-۹۲۰ نشان می‌دهد که با افزایش دمای سل از ۸۰ به ۱۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد ذراتی با اندازه کوچک‌تر و یکنواختی بیش‌تر (کلوخه‌ها تقریباً حذف شده‌اند) به‌دست می‌آید. در واقع با افزایش دمای سل ذرات انرژی بیش‌تری پیدا می‌کنند و الیگومرهای ریزتری حاصل می‌شود. درنتیجه سل سریع‌تر شفاف می‌شود و درنهایت الکل بیش‌تری در اطراف ذرات الکوکسیدی کوچک شده جذب سطحی می‌شود، به‌عبارت دیگر حلال پوشی قوی‌تری انجام می‌شود. با حلال پوشی بیش‌تر، فعالیت الیگومرها برای هیدرولیز و جذب آب افزایش می‌یابد که منجر به کوتاه شدن زمان تشکیل ژل و نیز زمان تراکم می‌شود [۱۳].

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]



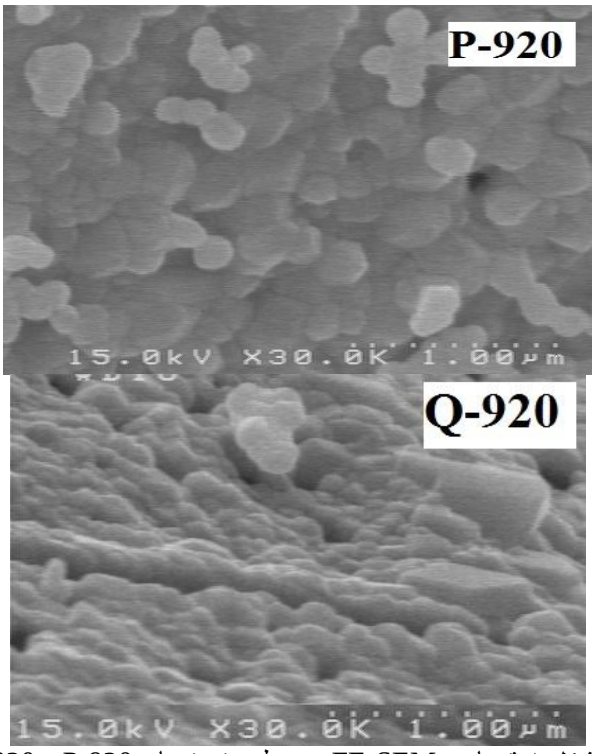
شکل ۵. تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه‌های K-۹۲۰ و M-۹۲۰

چنان‌که در تصویر نمونهٔ M-۹۲۰ دیده می‌شود، با افزایش بیش‌تر دمای سل به ۱۳۰ درجهٔ سانتی‌گراد، اندازه ذرات افزایش یافته است. در حقیقت هنگامی که دمای سل افزایش می‌یابد، در عین این‌که باعث می‌شود تا بلورهای ریزتری به‌دست آیند به‌همان اندازه از ضخامت لایهٔ مضاعف الکتریکی که عاملی برای ایجاد دافعه بین ذرات است، کاسته می‌شود. بنا بر این بلورهای کوچک با جاذبهٔ بیش‌تری با هم برهم کنش می‌کنند و منجر به تولید ذرات درشت‌تر می‌شود. با افزایش هر چه بیش‌تر دمای سل دافعه الکتروستاتیك کاهش می‌یابد. در نتیجه ذرات به‌واسطه نیروی واندروالسی تمایل بیش‌تری به‌سمت یك‌دیگر پیدا می‌کنند که باعث بزرگ‌تر شدن اندازهٔ نهایی ذرات و به‌وجود آمدن کلوخه‌های بزرگ‌ترمی‌شود [۱٤].

برای بررسی تغییر دمای خشک‌سازی سل نمونه‌ای مطابق با شرایط قبلی آماده شد. سپس تا دمای ۱۳۰ درجهٔ سانتی‌گراد به‌طور غیرمستقیم حرارت داده شد و ژل چسبناک آماده شده در همین دما حرارت مستقیم داده می‌شود تا ژل چسبناک به پودر تبدیل شود. در این هنگام پودر حاصل به دو قسمت تقسیم شد:

نمونه اول: برای خشک‌سازی پودر آماده شده از مرحلهٔ قبل، آن را در دمای ۳۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد برای چندین ساعت حرارت می‌دهیم سپس آن را در دمای ۹۲۰ درجهٔ سانتی‌گراد برای ٦ ساعت بازپخت می‌کنیم. این نمونه P-920 نام‌گذاری شد که تصویر FE-SEM آن در شکل ٦ مشاهده می‌شود. **نمونه دوم:** پودر حاصل از مرحلهٔ قبل را به مدت ٤٨ ساعت در کوره در دمای ۱۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد حرارت می‌دهیم و سپس در دمای ۹۲۰ درجهٔ سانتی‌گراد برای ٦ ساعت بازپخت می‌کنیم. این نمونه Q-920 نام‌گذاری شد که تصویر FE-SEM مربوط به آن نیز در شکل ٦ مشاهده می‌شود.

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]



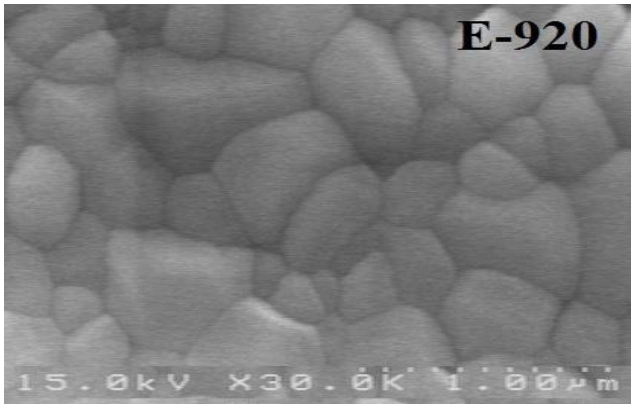
شکل ٦- تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه‌های P-920 و Q-920.

روش خشک کردن می‌تواند اطلاعات مفیدی را دربارهٔ بر هم کنش بین ذرات در طول فرآیند خشک‌سازی فراهم کند. چنان‌که در شکل ٦ دیده می‌شود، تشکیل جزایری که از تجمع ذرات نزدیک به‌هم ایجاد می‌شود نشان می‌دهد که نیروی مویینگی قوی در طول فرآیند خشک‌سازی ایجاد می‌شود [١٣]. این فرآیند را به این روش می‌توان توضیح داد که، حذف مولکول‌های آب در طول فرآیند خشک‌سازی به‌طور پیوسته ادامه می‌یابد. حذف مولکول‌های آب در طول فرآیند باعث افزایش غلظت سل و همچنین ایجاد مایعی چسبناک می‌شود، که منجر به نزدیک شدن ذرات به یک‌دیگر می‌شود. در نقطه‌ای بحرانی، این ذرات در تماس با یک‌دیگر قرار می‌گیرند و برای رسیدن به پایداری بیش‌تر، ذرات ریزی را به‌وجود می‌آورند. نیروهای واندروالس و مویینگی بر نیروهای جاذبه که روی این نانو ذرات اعمال می‌شود، غلبه می‌کند [١٦]، [١٥]. تهی جاها و ترک‌هایی در حد میکرو که در منطقه‌های تجمع ذرات مشاهده شده بود با تبخیر سطحی آبی که به‌طور فیزیکی جذب سطح شده، ایجاد شده است. تجدید آرایش این نانوذرات می‌تواند به‌دلیل پدیده‌های ترموفورسیس و حرکت دورانی سیال در حد میکرو باشد، چنان‌که به‌وسیلهٔ اسکاندر پیشنهاد شده است [١٧].

از مقایسهٔ تصاویر نمونه‌های P و Q به‌وضوح مشاهده می‌شود که با تغییر روش خشک‌سازی نمونهٔ Q دارای مورفولوژی سطح به مراتب بهتر نسبت به نمونهٔ P است ضمن این‌که با کاهش دما و افزایش زمان خشک‌سازی، ذرات دارای مرز مشخص‌تری است. اما هر دو نمونه از یک‌نواختی خوبی برخوردارند هر چند که در اندازهٔ ذرات تغییرات چشم‌گیری مشاهده نمی‌شود.

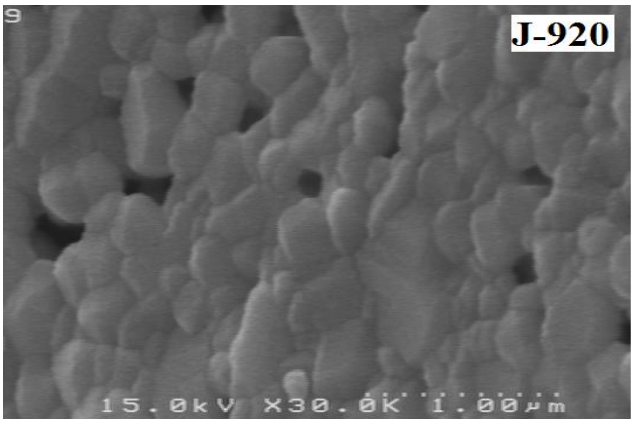
[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]

برای بررسی اثر تغییر حلال، به‌جای آب دو بار یونیزه از اتانول به‌عنوان حلال استفاده می‌کنیم. این نمونه E-920 نام‌گذاری شد، که تصویر FE-SEM آن در شکل ۷ نشان داده شده است. از مقایسهٔ نمونه E-۹۲۰ با نمونهٔ N-۹۲۰ به وضوح مشاهده می‌شود که اندازهٔ ذرات در این نمونه افزایش چشمگیری داشته است ضمن این‌که یک‌نواختی ذرات کاهش یافته و کلوخه‌های بیش‌تری در تصویر مشاهده می‌شود. که این مسئله می‌تواند به‌دلیل حذف مولکول‌های آب از سیستم باشد.



شکل ۷. تصویر FE-SEM مربوط به نمونهٔ E-۹۲۰

برای بررسی تغییراتی که از سنتز نانوذرات با استفاده از امواج ماکروویو ایجاد می‌شود محلول با همان شرایط قبلی آماده شد فقط در مرحلهٔ آماده‌سازی سل از اتیلن گلیکول و اسید نیتریک استفاده نشد. این نمونه J-920 نام‌گذاری شد، که تصویر FE-SEM مربوط به آن در شکل ۸ قابل رویت است. مقایسهٔ تصاویر FE-SEM نمونهٔ خشک شده با مایکروویو و نمونه‌های قبلی نشان می‌دهد هر چند که به‌نظر می‌آید توزیع اندازهٔ ذرات یک‌نواخت‌تر شده است ولی ذرات در یک راستا کشیده شده اند. این ممکن است به به‌دلیل ارتعاش دو قطبی‌ها در راستای میدان در فرآیند رشد باشد.



شکل ۸. تصویر FE-SEM مربوط به نمونهٔ J-۹۲۰

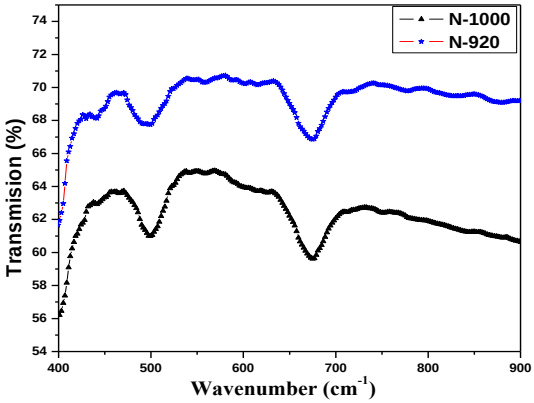
به‌طورکلی از مقایسهٔ تصاویر FE-SEM می‌توان نتیجه گرفت که با کاهش دمای بازپخت فقط تا مقدار معینی اندازهٔ ذرات کاهش می‌یابد و با کاهش بیش‌تر دما، فاز مورد نظر تشکیل نشده و بلورینگی از بین می‌رود. اما از طرف دیگر افزایش دمای خشک‌سازی و بازپخت باعث افزایش اندازهٔ ذرات می‌شود. با توجه به این آزمایش‌ها و

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]

تصاویر FE-SEM به‌نظر می‌رسد که دمای ۹۲۰ درجهٔ سانتی‌گراد دمای مناسبی است. چنان‌که در تصاویر نیز مشاهده شد با تغییر دمای خشک‌سازی و همچنین تغییر روش خشک‌سازی و حتی با تغییر دمای بازپخت نتوانستیم اندازهٔ ذرات را از مقدار معینی کوچک‌تر کنیم هر چند که با اعمال این تغییرات در ذرات تولیدی از نظر مورفولوژی سطح تفاوت‌های چشمگیری مشاهده شد. با تغییر حلال نتوانستیم توفیق چندانی در کوچک کردن اندازهٔ ذرات به‌دست آوریم، هر چند که در این‌جا نیز در مورفولوژی سطح تغییراتی مشاهده شد. به‌طورکلی برای دست‌یابی به نانوذراتی با کیفیت، بهتر است دمای آماده‌سازی سل به ژل و دمای خشک‌سازی حتی‌المقدور کم و به‌جای آن‌که دما را افزایش دهیم مدت زمان آماده‌سازی سل به ژل و خشک‌سازی را افزایش دهیم. در روش خشک‌سازی با ماکروویو تقریباً ۲۵ ساعت زمان رسیدن به نانوذرات کاهش می‌یابد ولی چنان‌که در تصاویر مربوط به ماکروویو مشاهده شد اندازهٔ ذرات در مقایسه با روش‌های دیگر خشک‌سازی، تغییر فاحشی را نشان نمی‌دهد.

خواص پیوندی

به‌منظور بررسی نوع پیوندهای موجود در نمونه‌ها و به‌دست آوردن اطلاعاتی در مورد ساختار فازی آن‌ها از نمونه‌های N-۹۲۰ و N-۱۰۰۰ با دستگاه تبدیل فوریه طیف‌سنجی مادون قرمز مدل S-Shimadzu ۸۴۰۰ طیف مادون قرمز گرفته شد که در شکل ۹ نشان داده شده است. چنان‌که در شکل دیده می‌شود دو قلهٔ عبور در $۴۹۸\ cm^{-1}$ و $۶۷۲cm^{-1}$ برای نمونهٔ N-۱۰۰۰ وجود دارد که در تطابق با نتایج گزارش شده است [۱۸]. این قله‌ها را به‌ترتیب به مد کششی در راستای محور C و در صفحه پیوند Ni-O نسبت می‌دهند [۲۰]، [۱۹]. مقایسهٔ قله‌ها برای نمونه‌های N-۹۲۰ و N-۱۰۰۰ نشان می‌دهد که هر دو قله متناظر با مدهای کششی در صفحه و در راستای محور C به‌مقدار حدود بین ۲ الی $۳cm^{-1}$ افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد پیوند Ni-O در نمونهٔ دارای اندازهٔ بلورک کوچک‌تر، کوتاه‌تر است. این نتیجه در تطابق با کاهش ثابت‌های شبکه a و c با کاهش دمای بازپخت و اندازهٔ بلورک‌هاست.



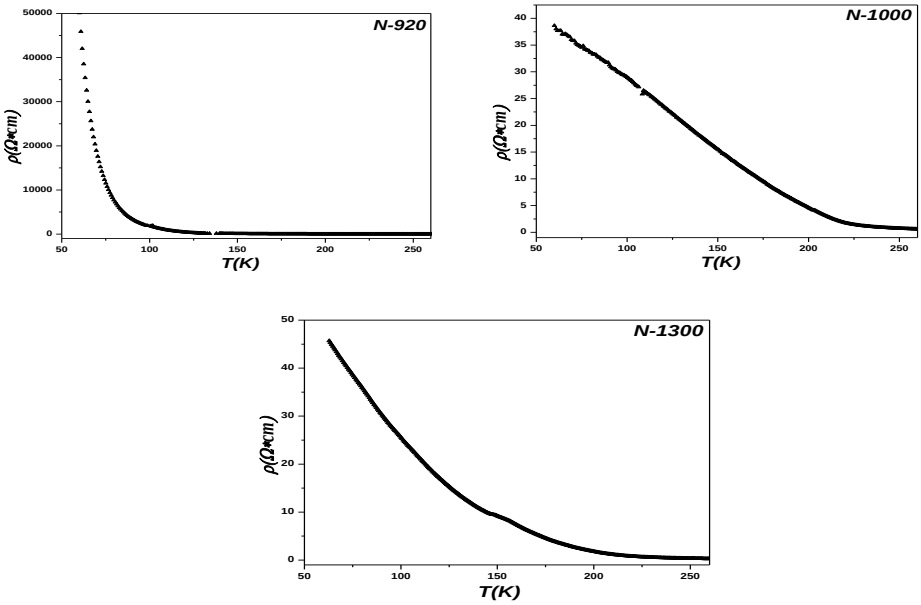
شکل۹. طیف‌های FTIR برای نمونه‌های N-۹۲۰ و N-۱۰۰۰

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]

اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی

اندازه‌گیری مقاومت ویژهٔ الکتریکی بر حسب دما با روش چهار میله‌ای (دستگاه سرد کن سیکل بسته شرکت Laybold) و بدون اعمال میدان مغناطیسی در بازهٔ دمایی ٦٠ تا ٢٧٠ کلوین برای نمونه‌های N-٩٢٠، N-١٠٠٠ و N-١٣٠٠ انجام شد که نتایج آن درشکل ١٠ نشان داده شده است.

در دماهای زیاد نزدیک دمای اتاق، نمونه‌ها مقاومت ویژهٔ کمی دارند ولی با کاهش دما مشاهده می‌گردد که مقاومت ویژه چندین مرتبه در بزرگی افزایش می‌یابند. این تغییرات در نمونهٔ N-٩٢٠ در دماهای پایین خیلی شدید است. مقدار مقاومت ویژه اندازه‌گیری شده در سه نمونه در سه دمای مختلف در جدول ٢ برای مقایسه ارائه شده است. با افزایش دمای بازپخت که با افزایش در اندازهٔ ذرات همراه است، مقاومت ویژه کاهش می‌یابد.



شکل ١٠. وابستگی مقاومت ویژه به دما برای نمونه‌های N-٩٢٠، N-١٠٠٠ و N-١٣٠٠

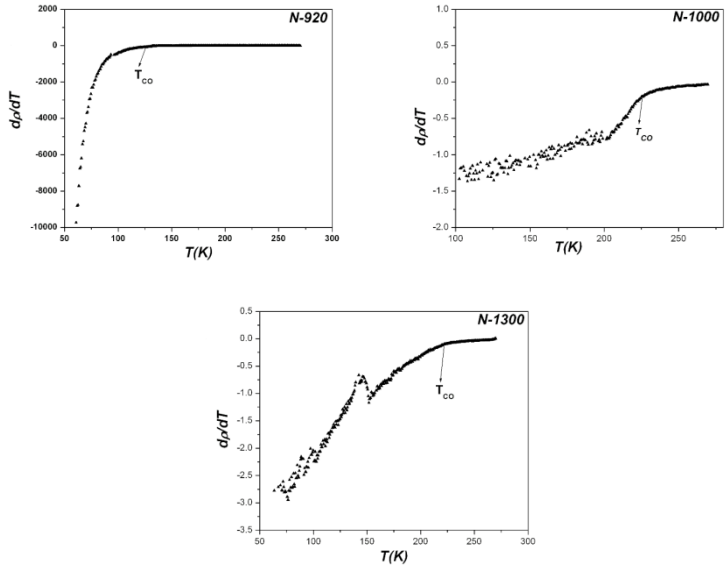
جدول ٢. اندازهٔ مقاومت ویژهٔ نمونه‌ها بر حسب اهم سانتی‌متر در سه دمای مختلف

دما(کلوین) / نمونه	٢٦٥	٢٢٥	٢٠٠
N-920	٠/٦٠	٢/٦٧	٩/٩٧
N-1000	٠/٤٠	١/٠٠	٣/٢٠
N-1300	٠/٢٥	٠/٦٠	١/٤٣

افزایش در مقاومت می‌تواند به‌علت افزایش پراکندگی حامل‌های بار با کاهش اندازهٔ ذرات باشد. پراکندگی حامل‌ها می‌تواند با کوچک‌تر شدن ذرات از چگالی زیاد بی‌نظمی مغناطیسی در مرز بین ذرات نیز ناشی شود. با افزایش دمای بازپخت و به‌تبع آن افزایش اندازهٔ ذرات، مرز بین آن‌ها کاهش پیدا کرده که در نتیجه کاهش پراکندگی حامل‌ها، مقاومت نیز کاهش می‌یابد [٢١]. چنان‌که در شکل ١٠ مشاهده می‌شود، همهٔ نمونه‌ها در دمایی مشخص، افزایشی زیاد در مقدار مقاومت را نشان می‌دهند. با رسم منحنی مشتق دمایی مقاومت ویژه

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]

می‌توان دمای گذار نظم بار را تعیین کرد که dρ/dT<۰ متناظر با یک گذار عایق و dρ/dT>۰ متناظر با گذار فلزی است [۲۲]. رسم نمودارهای dρ/dT بر حسب T نمونه‌ها درشکل ۱۱ نشان داده شده است. محل تغییر در شیب نمودارها متناظر با دمای گذار به فاز نظم بار است. در این نمودارها جهشی در دماهای کم‌تر نیز مشاهده میشود (خصوصا در N-۱۳۰۰ که واضح‌تر قابل مشاهده است). دمای نظم آنتی فرومغناطیس در آلایش x=۰/۳۳ و در نمونه حجمی حدود ۱۸۰K است [۲۱] . بنا بر این جهش مشاهده در نمونه N-۱۳۰۰ و در حدود ۱۵۰K ممکن است ناشی از تاثیر نظم مغناطیسی باشد.



شکل ۱۱. مشتق اول دمایی مقاومت ویژه بر حسب دما برای نمونه‌های N-۹۲۰، N-۱۰۰۰ و N-۱۳۰۰

برای مشخص کردن مکانیزم ترابرد الکتریکی در نمونه‌ها، داده‌های تجربی مقاومت ویژه بر حسب تابعی از دما را با سه مدل جهش پلارون‌های کوچك آدیاباتیك (ASPH)، پلارون‌های کوچك غیرآدیاباتیك (NASPH) و جهش با برد متغییر (VRH) برازش می‌کنیم. مقاومت الکتریکی در مدل ASPH از این رابطه پیروی می‌کند [۲۳]:

$$\rho = \rho_\alpha T \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \qquad (۱)$$

در مدل پلارون‌های کوچك غیرآدیاباتیك (NASPH) با این رابطهٔ بیان می‌شود:

$$\rho = \rho_\alpha T^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \qquad (۲)$$

که در این روابط E_a انرژی فعال‌سازی و ρ_a پارامتری مستقل از دما است. رسانش بر اساس مدل جهش پولارون‌های کوچک، در دماهایی غالب است که انرژی گرمایی برای بر انگیختن الکترون‌ها به حالت‌های گستردهٔ فراتر از E_c در نوار رسانش کافی باشد. در این حالت رسانندگی عادی رخ می‌دهد که ناشی از رانش الکترون‌ها در میدان الکتریکی است. در تقریب ادیاباتیک، فرض می‌شود پولارون‌ها احتمال زیادی برای جهش

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]

به‌مکان بعدی دارند و قبل از برگشت موج فونون، آن‌ها به جلو و عقب می‌جهند. در حالی که در تقریب غیرادیاباتیک، انتظار می‌رود احتمال کمی برای جهش در هر دور تلاش وجود دارد.

رفتار دمایی مقاومت در مدل جهش با دامنهٔ متغیر (VRH) بدین‌صورت بیان می‌شود:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \qquad (۳)$$

که در رابطهٔ مذکور T_0 بدین صورت است:

$$kT_0 = \frac{24}{\pi N\left(E_F\right)\xi^3}$$

که در آن ξ طول جای‌گزیدگی و $N(E_F)$ چگالی حالت‌ها در تراز فرمی و ρ_α یک ثابت عددی است [۲٤]. این مدل در نظر می‌گیرد که حالت‌های الکترونی در انرژی فرمی تمامی جای‌گزین شده‌اند و مراکز دام‌اندازی حامل‌ها به‌طور تصادفی در انرژی توزیع شده‌اند. بنا بر این رسانندگی از طریق پرش مستقیم حامل‌ها از یک محل دام‌اندازی به دیگری با کمک تغییرات دمایی شبکه انجام می‌گیرد [۲۱].

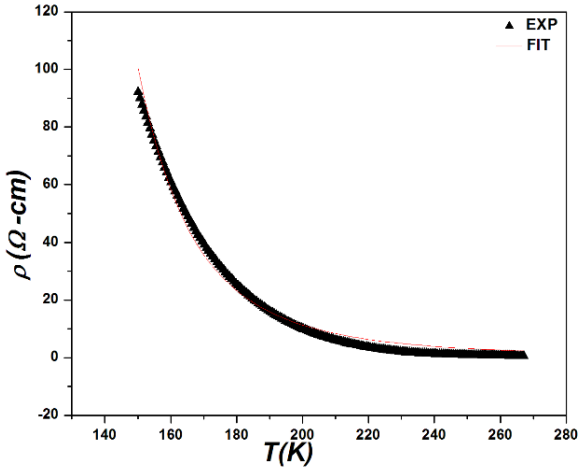
برای هر نمونه بهترین برازش را مشخص و نتایج را تجزیه و تحلیل می‌کنیم. چون با توجه به نتایج تجربی، دمای گذار نظم بار به اندازهٔ ذره وابسته است (شکل ۱۱)، بنا بر این بازهٔ دمایی انتخاب شده برای برازش، وابسته به دمای گذار، متفاوت است .

نمونه N-920

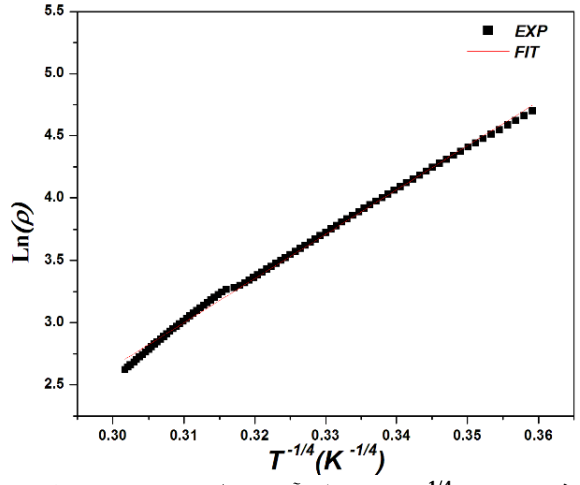
برای تعیین مکانیزم رسانش الکتریکی در این نمونه، داده‌های تجربی با مدل‌های ASPH، NASPH و VRH برازش گردید. نتایج این برازش نشان داد که در بازهٔ دمایی ۱۵۰K تا ۲۷۰K مطابقت نسبتاً خوبی با مدل ASPH وجود دارد، که نتیجهٔ آن در شکل ۱۲ نشان داده شده است. یادآوری می‌گردد که دمای گذار نظم بار به‌دست آمده حدود ۱۳۰K است که خیلی کم‌تر از نمونه حجمی است. شکل ۱۲ نشان می‌دهد مدل جهش پلارون‌های کوچک آدیاباتیک در بالای دمای گذار نظم بار، فرآیند غالب رسانش است. انرژی فعال‌سازی E_a را با برازش داده‌های تجربی با مدل ASPH (رابطهٔ ۱) و یافتن پارمترهای برازش محاسبه که در حدود ۱۲۷meV است [۲۵].

در ناحیهٔ نظم بار یعنی زیر دمای ۱۳۰K، از آن‌جاکه حفره‌ها جای‌گزیده شده‌اند، رسانش الکتریکی از قانون جهش با برد متغیر مات تبعیت می‌کند. چنان‌که در شکل ۱۳ دیده می‌شود داده‌های تجربی با این مدل در بازهٔ دمایی ٦۰K تا ۱۲۰K مطابقت خوبی دارد.

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]



شکل ۱۲. نمودار مقاومت ویژهٔ نمونهٔ N-۹۲۰ در بازهٔ دمایی ۱۵۰ تا ۲۷۰K و نتیجهٔ برازش آن با مدل ASPH

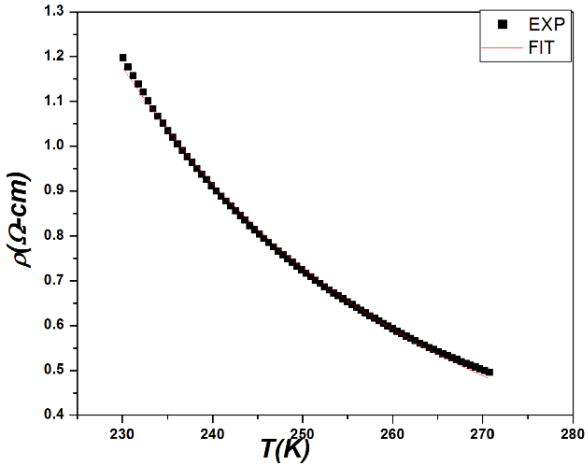


شکل ۱۳. نمودار مقاومت ویژه بر حسب $T^{-1/4}$ و برازش آن با مدل VRH در ناحیهٔ دمایی ۶۰ تا ۱۲۰K برای نمونه N-۹۲۰

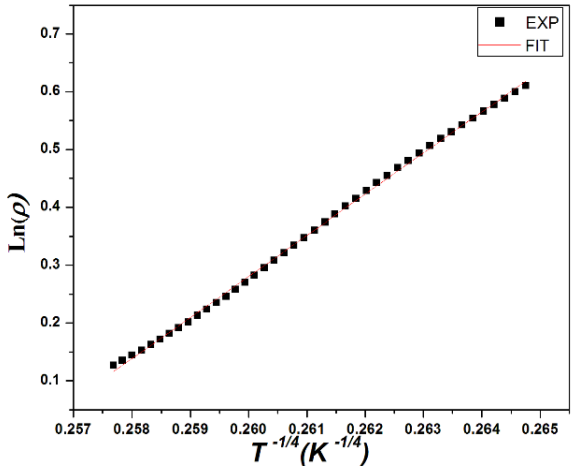
نمونه N-1000

در این نمونه بعد از برازش داده‌های مقاومت ویژه با مدل‌های ASPH، NASPH و VRH در بالای دمای گذار یعنی بازهٔ دمایی ۲۳۰ تا ۲۷۰ کلوین، در این نمونه نیز مناسب‌ترین مدلی که همخوانی خوبی با داده‌های تجربی در این بازهٔ دمایی داشت مدل ASPH بود که در شکل ۱۴ قابل مشاهده است. انرژی فعال‌سازی به‌دست آمده از برازش در حدود ۱۳۹ meV است که کمی بیش‌تر از نمونهٔ N-۹۲۰ است. اما در زیر دمای گذار و در بازهٔ ۱۹۰ تا ۲۱۷ کلوین مناسب‌ترین تطابق با مدل VRH به‌دست آمد که در شکل ۱۵ نشان داده شده است.

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]



شکل ۱٤. نمودار مقاومت ویژهٔ نمونهٔ N-۱۰۰۰ در بازهٔ دمایی ۲۳۰ تا ۲۷۰K و نتیجهٔ برازش آن با مدل ASPH

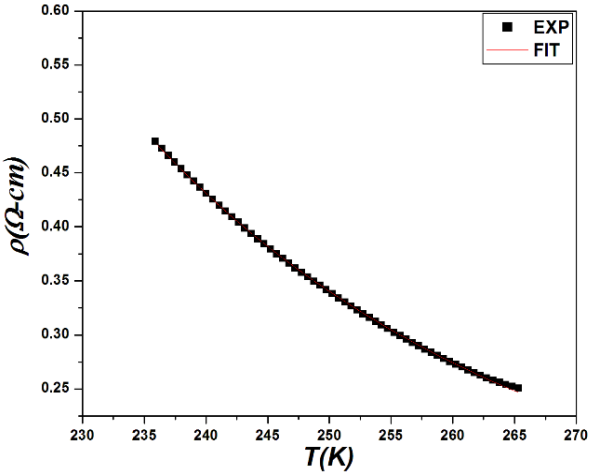


شکل ۱۵. نمودار مقاومت ویژه بر حسب $T^{-1/4}$ برای نمونهٔ N-۱۰۰۰ در بازهٔ دمایی ۱۹۰ تا ۲۱۷K و نتیجهٔ برازش آن با مدل VRH

نمونه N-1300

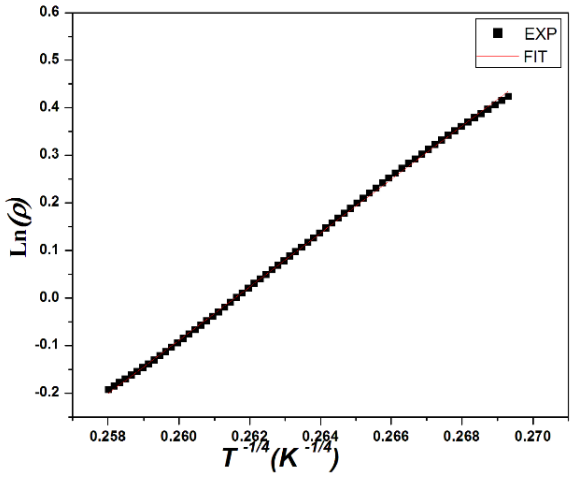
برازش مدل‌های مختلف رسانش الکتریکی با داده‌های تجربی برای این نمونه نیز بررسی شد که در بالای دمای گذار یعنی بازهٔ ۲۳۵ تا ۲۷۰ کلوین بهترین برازش با مدل پلارون‌های کوچك آدیاباتیك (ASPH) حاصل شد که تصویر آن در شکل ۱٦ مشاهده می‌شود. انرژی فعال‌سازی پولارون به‌دست آمده از برازش در حدود ۱٤٤ meV است. این نتیجه نشان می‌دهد که E_a با افزایش اندازهٔ ذره، افزایش یافته است.

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]



شکل ۱۶. نمودار مقاومت ویژهٔ نمونهٔ N-۱۳۰۰ در بازهٔ دمایی ۲۳۵ تا ۲۷۰K و نتیجهٔ برازش آن با مدل ASPH

در زیر دمای گذار نظم بار، در بازهٔ ۱۹۰ تا ۲۲۵ کلوین، داده‌های تجربی تطابق خوبی را با مدل VRH نشان داد که در شکل ۱۷ نشان داده شده است. برای مقایسهٔ مقادیر به‌دست آمده از برازش نمونه‌ها با یک‌دیگر در بالای دمای گذار، نتایج در جدول ۳ ارائه شده است. E_a انرژی فعال‌سازی و ρ_α کمیت ثابتی است که به نفوذ و تراکم پولارون وابسته است. چنان‌که در جدول نیز مشاهده می‌شود با افزایش دمای بازپخت و به‌تبع آن افزایش در اندازهٔ ذرات انرژی فعال‌سازی افزایش می‌یابد در حالی‌که مقدار ρ_α کاهش می‌یابد. کاهش مقدار ρ_α می‌تواند به‌دلیل افزایش در اندازهٔ ذره و کاهش پراکندگی از مرز دانه‌ها باشد. افزایش انرژی فعال‌سازی برای نمونه‌های N-۱۰۰۰ و N-۱۳۰۰ احتمالاً به این دلیل است که دمای نظم بار در دماهای بیش‌تر نسبت به نمونهٔ N-۹۲۰ اتفاق می‌افتد. مقدار E_a=129 meV برای نمونهٔ $Nd_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ [۲۱] و مقدار E_a=۱۰۵ meV برای نمونهٔ $La_{1.75}Sr_{0.25}NiO_4$ گزارش شده است [۲۵]. نتایج حاصل از این کار در باره نوع مکانیزم غالب رسانش الکتریکی در بازه‌های دمایی متفاوت با کارهای انجام شده دیگر هم خوانی دارد [۲۱].



شکل ۱۷0. مقایسهٔ نمودار مقاومت ویژه بر حسب $T^{-1/4}$ برای نمونهٔ N-۱۳۰۰ در بازهٔ دمایی ۱۹۰ تا ۲۲۵K و نتیجهٔ برازش آن با مدل VRH

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]

جدول ۳ مقادیر ثابت به‌دست آمده از برازش داده‌ها با رابطهٔ (۱)

ثابت / نمونه	$\rho_\alpha(\Omega cm/K)$	$E_a(meV)$
N-920	۳×۱۰$^{-۵}$	۱۲۷
N-1000	۰/۴۶×۱۰$^{-۵}$	۱۳۹
N-1300	۰/۱۸×۱۰$^{-۵}$	۱۴۴

برای مقایسهٔ مقادیر به‌دست آمده از برازش نمونه‌ها با یک‌دیگر در زیر دمای گذار، نتایج در جدول ٤ ارائه شده است. مقادیر ρ_α نشان می‌دهد که با کاهش اندازهٔ ذره در حد ابعاد نانومتر (نمونه N-۹۲۰) مقدار ρ_α که معرف مقاومت باقی‌مانده نیز است چندین مرتبه افزایش می‌یابد که می‌تواند به‌دلیل پراکندگی از مرزدانه‌ها باشد. مقدار T_0 این نمونهٔ نانوذره، نشان می‌دهد که چگالی حالت‌ها در تراز فرمی برای این نمونه بزرگ‌تر از نمونه‌های دیگر است .

جدول٤. مقادیر ثابت به‌دست آمده از برازش داده‌ها با رابطهٔ (۳)

ثابت / نمونه	$\rho_0(\Omega cm)$	$T_0(K)$
N-920	۳/۳۵×۱۰$^{-۴}$	۱/۶×۱۰^{۶}
N-1000	۱/۲۵×۱۰$^{-۸}$	۲۵/۶×۱۰^{۶}
N-1300	۴۰/۹×۱۰$^{-۸}$	۱۰×۱۰^{۶}

از مقایسهٔ تحلیل نتایج نمونه‌ها با یک‌دیگر می‌توان نتیجه گرفت، از آن‌جاکه با کاهش دمای بازپخت و کاهش اندازهٔ ذرات، چگالی مرز بین ذره‌ها افزایش پیدا می‌کند، پراکندگی حامل‌ها افزایش یافته و در نتیجه مقاومت ویژه با کاهش دمای بازپخت، افزایش می‌یابد. همچنین می‌توان گفت که مکانیزم رسانش الکتریکی در بالا و زیر دمای گذار نظم بار، متفاوت است. همچنین دمای گذار نظم بار به‌اندازهٔ ذره حساس و کاهش اندازه ذره باعث جلوگیری از نظم بار و جابه‌جایی دمای گذار نظم بار به دماهای کم‌تری می‌شود.

نتیجه‌گیری

نیکلایت $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ به‌روش سل-ژل و با اندازه‌های ذره متفاوت تهیه و ساختار بلوری و خصوصیات فیزیکی آن‌ها با تکنیک‌های XRD، FTIR، FESEM، EDX و اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی بررسی شدند. نتایج XRD و بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها با SEM نشان داد که کم‌ترین دمای بازپختی که در آن فاز خالص تتراگونال مورد نظر تشکیل می‌شود، ۹۲۰ درجهٔ سانتی‌گراد است. با افزایش دمای بازپخت، اندازهٔ بلورک‌ها افزایش یافت. اندازه‌گیری طیف عبور اپتیکی (FTIR) نمونه‌ها نشان داد طول پیوند Ni-O در نمونهٔ

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]

دارای اندازهٔ بلورک کوچک‌تر، کوتاه‌تر است که این نتیجه در تطابق با کاهش ثابت‌های شبکه a و c با کاهش دمای بازپخت و اندازهٔ بلورک‌ها است.

با تغییر دمای آماده‌سازی سل به ژل مشخص شد هر چه دمای آماده‌سازی سل به ژل افزایش یابد اندازهٔ ذارت نیز افزایش می‌یابد. با بررسی نتایج حاصل از تأثیر دمای خشک‌سازی نمونه‌ها مشخص شد با کاهش دما و افزایش زمان خشک‌سازی، مورفولوژی سطح بهتر و ولی تغییر خاصی در اندازهٔ ذرات مشاهده نشد. اما با تغییر حلال آب با الکل، نه تنها اندازهٔ ذرات کاهش نیافت بلکه یک‌نواختی ذرات نیز کم‌تر شد. خواص الکتریکی و دمای گذار نظم بار با اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی بررسی شد. مشاهده شد با افزایش در اندازهٔ ذرات، مقاومت ویژه با کاهش پراکندگی حامل‌های بار کاهش می‌یابد. با رسم نمودار دمایی مقاومت ویژه و مشتق آن، دمای گذار نظم بار برای نمونه‌های N-۹۲۰، N-۱۰۰۰ و N-۱۳۰۰ به‌ترتیب ۱۳۰، ۲۲۰ و ۲۳۰ کلوین به‌دست آمد. از آن‌جاکه دمای گذار وابسته به‌روش ساخت و میکرو ساختار است، مشاهده شد با افزایش اندازهٔ ذرات، دمای گذار نظم بار به سمت دماهای بیش‌تر جابه‌جا شد.

تشکر و قدردانی

از آقای دکتر کاملی و همکارانشان در دانشگاه صنعتی اصفهان برای اندازه‌گیری‌های مقاومت کمال تشکر را داریم.

منابع

1. Ghazi M. E, Spencer P. D., Wilkins S. B, Hatton P. D., Mannix D., Prabhakaran D., Boothroyd A. T., Cheong S. W., "Incommensurate charge stripe ordering in $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ for x= (0.33,0.30,0.275)", Phys. Rev. B 70 (2004).
2. Spencer P. D., Ghazi M. E., Wilkins S. B., Hatton P. D., Brown S. D.,Prabhakaran D., Boothroyd A. T., "Charge stripe glasses in $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ for $0.20 < x < 0.25$", Eur. Phys. J. B 46 (2005) 27-32.
3. Anisimov V. I., Korotin M. A., Zaanen J., "Spin bags, polarons, and impurity potentials in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ from first principles", Phys. Rev. Lett, 68 (1992).
4. Hayden S. M., Lander G. H., Zarestky J., "Incommensurate magnetic correlations in $La_{1.8}Sr_{0.2}NiO_4$", Phys. Rev. Lett. 68 (1992).
5. Aeppli G. and Buttrey D. J., "Magnetic Correlations in $La_2NiO_{4+\delta}$", Phys. Rev. Lett. 61 (1988).
6. Vaknin D., Sinha S. K., Moncton D. E., "Antiferromagnetism in La_2CuO_{4-y}", Phys. Rev. Lett. 58 (1987).

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]

7. Wakimoto S., Shirane G., Endoh Y., Hirota K., Ueki S., Yamada K., Birgeneau R. J., Kastner M. A., Lee Y. S., Gehring P. M., Lee S. H., "Observation of incommensurate magnetic correlations at the lower critical concentration for superconductivity in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (x=0.05)", Phys. Rev. B 60 (1999).

8. Matsuda M., Fujita M., Yamada K., Birgeneau R. J., Kastner M. A., Hiraka H., Endoh Y., Wakimoto S., Shirane G., "Static and dynamic spin correlations in the spin-glass phase of slightly doped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$", Phys. Rev. B 62 (2000).

9. Bi X. X., Eklund P. C., "Polaron contribution to the infrared optical response of $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$ and $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$", Phys. Rev. Lett. 70 (1993).

10. Wochner P., Tranquada J. M., Buttrey D. J., et al., "Neutron-diffraction study of stripe order in $La_2NiO_{4+\delta}$ with δ=2/15", Phys. Rev. B 57 (1998).

11. Lee S. H., Cheong S. W., Yamada K., "Charge and canted spin order in $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ (X=0.275 and 1/3)", Phys. Rev. B 6306 (2001).

12. Ben Achour Z., Ktari T., Ouertani B., Touayar O., Bessais B., BenBrahim, "Effect of doping level and spray time on zinc oxide thin films produced by spray pyrolysis for transparent electrodes applications", J. Sensors and Actuators A. 134 (2007) 447-451.

13. Dumeignil F., Sato K., Imamura M.,Matsubayashi N., Payen E., Shimada H., "Modification of structural and acidic properties of sol-gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio Applied Catalysis A: General 241" (2003) 319-329.

14. Gwang D., Guo F., ChenJ.f., shao L., Liu H., Zhang Z. T; "A two-step way to synthesize nano inner-modified aluminum trihydroxide A: physisochemical and Engineering Ascepts 293" (2007) 201-209.

15. Kwon S., Messing G. L., "The effect of particle solubility on the strength of nanocrystalline agglomerates Nanostruct", Mater.8 (1997) 399-418.

16. Brinker C. J., Scherer G. W., "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press Inc., San Diego (1990).

17. Iskandar F., Gradon L., Okuyama K., "Control of the morphology of nanostructured particles prepared by the spray drying of a nanoparticle sol", J. Colloid Interface Sci. 265 (2003) 296-303.

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]

18. Zhao, J., Shi, L., He, L., Guo, Y., Zhou, S., "Ferromagnetism Enhanced by Lattice Distortion in Fine $La_{5/3}Sr_{1/3}NiO_4$ Particles", J Supercond. & Nov. Magn. 23 (2010) 411-415.

19. Stavola, M., Cava, R. J., Rietman, E. A.., "Evidence for a Peierls distortion in La_2CuO_4 from vibrational spectroscopy", Phys. Rev. Lett. 58 (1987).

20. Gervais, F., Echegut, P., Bassat, J. M., Odier, P., "Analysis of infrared reflection spectra of oxides of the La_2CuO_4 high-T_c superconductor family in polarized light", Phys. Rev. B 37 (1988).

21. Zaghrioui M., Giovannelli F., Pruvost S., Poirot N., Monot-Laffez I., "Magnetic and transport properties of $Nd_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$", J .of Mag. & Mag. Mat. 305 (2006) 71-75.

22. Siwach P. K, Gautam U. K., Srivastavap,.Singh H. K., Tiwari R. S., Srivastava O. N., "Colossal magnetoresistance study in nanophasic $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ mangnite", J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 14-20.

23. Emin D., "Studies of small-polaron motion IV. Adiabatic theory of the Hall effect", Ann. Phys., 53 (1969).

24. Sir Nevill Mott "Conduction in Non-Crystalline Materials", Clarendon Press, Oxford (1993).

25. Wu G, Neumeier J., "Small polaron transport and pressure dependence of the electrical resistivity of $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($0<\sim x<\sim 1.2$)", J. Phys. Rev. B 67 (2003).

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-30]