

سنتز، مشخصه‌یابی و بررسی دمای گذار نظم بار نانوذرات $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x \approx 0/33$) به اندازه 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 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ و با در صد آلایش $x \approx 0/33$ 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 به وسیله 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، 920°C درجه سانتی‌گراد است. با افزایش دمای بازپخت، اندازه بلورک‌ها از 50 nm تا $2\text{ }\mu\text{m}$ افزایش یافت. اندازه‌گیری طیف عبور اینفراد (FTIR) نمونه‌ها نشان داد طول پیوند Ni-O در نمونه دارای اندازه بلورک کوچکتر، کوتاهتر است که این نتیجه در تطابق با کاهش ثابت‌های شبکه a و c با کاهش دمای بازپخت و اندازه 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، $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ، نیکلایت‌ها، $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ توجه زیادی را به خود جلب کرده است. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ که ساختاری شبیه به $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ دارد، در دماهای پایین در عوض بروز پدیده ابررسانایی، با توجه به مقدار آلایش x ، نظم بار را نشان می‌دهد [۲]، [۱]. ترکیبات اولیه آن‌ها، La_2NiO_4 و La_2CuO_4 هر دو عایق‌های مات آنتی‌فرومغناطیس با ساختاری لایه‌ای پروسکایت K_2NiF_4 (تتراگونال، با گروه فضایی $14/mmm$) هستند. گاف نواری (یعنی گاف نواری بین حالت‌های اشغال نشده $3d$ عناصر Cu/Ni و حالت‌های اشغال شده $2p$ اکسیژن) در La_2NiO_4 تقریباً $3/5\text{ eV}$ ، دو برابر بزرگتر از مقدار آن 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 حفره کافی درون این سیستم‌ها که

واژه‌های کلیدی: نیکلایت، سل-ژل، نظم بار، خواص الکتریکی

پذیرش ۹۲/۶/۲۵

دریافت ۹۱/۹/۱۸

mghazi@shahroodut.ac.ir

*نویسنده مسئول

با جانشینی یون های Sr^{2+} به جای یون های La^{3+} انجام می شود، La_2NiO_4 و La_2CuO_4 رفتار الکتریکی متفاوتی از خود نشان می دهند [۶]، [۵].

در نیکلایت ها رفتار فلزی در حدود $x=1$ ظاهر می شود، در صورتی که ترکیب $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ برای $x \geq 0.55$ ابررسانا می شود. نتایج پراکندگی نوترونی، نظم بار را در سیستم $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ برای $x \leq 0.55$ نشان می دهد. در $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ابررسانایی برای هیچ مقداری از x مشاهده نشده است. به نظر می رسد که حامل های حفره آلایش شده، تفاوت رفتاری چشمگیری را بین نیکلایت ها و کوپرایت ها ایجاد می کند [۸]، [۷]. وجود نداشتن ابر رسانایی در $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ کپه ای، احتمالاً به دلیل اندازه کوچک پلارون در این سیستم است [۹]. تفاوت در خواص الکتریکی و مغناطیسی این دو سیستم به جفت شدگی قوی الکترون شبکه و تحرک کم حامل های بار نیکلات ها نسبت داده می شود [۱۰].

حفره های آلایش شده در نیکلایت ها را که می توان با جایگزینی یون هایی دو بار مثبت از قبیل Ca^{2+} ، Sr^{2+} یا Ba^{2+} با یون های La^{3+} ایجاد کرد، در دماهای کم تمایل به منظم شدن در راستاهای خاصی درون سیستم را دارند که دمای گذار به این فاز نظم دار را دمای نظم بار می نامند. در نمونه کپه ای $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ با $x=1/3$ ، دمای گذار به فاز نظم بار در حدود 240 K است. از آنجاکه نظم بار در سیستم نیکلایت ها یک طبیعت دو بعدی دارد، بنا بر این یک فرم شبه نواری دارد که نوار بار^۱ نامیده می شود. نتایج حاصل از پراکندگی نوترون نشان می دهد چنان که تراکم حفره افزایش می یابد، نظم آنتی فرو مغناطیس سه بعدی به همبستگی دو بعدی درون صفحات NiO_2 تبدیل می شود [۱۱].

در این تحقیق به سنتز ترکیب $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ با $x=1/3$ به روش سل-ژل می پردازیم و اثرهای تغییر دما در مراحل مختلف سنتز، بر روی ساختار و اندازه ذرات بررسی شده است. هدف تهیه ذرات با اندازه کمتر و بررسی وابستگی دمای نظم بار به اندازه ذرات است.

مراحل آزمایشگاهی

نانوذرات $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x \approx 0.33$) به روش سل-ژل سنتز شده اند.

به کار برده شده اند. در این روش نیترات های فلزی (La ، Sr ، Ni) با استوکیومتری معین (جمع غلظت یون های فلزی $M = 0.26 - 0.23$) در صد میلی لیتر آب دوبار یونیزه حل شدند. سپس مقدار مشخصی اسید نیتریک غلیظ و اتیلن گلیکول به محلول اضافه شده و در دمای 80°C درجه سانتی گراد بر روی هات پلیت به آهستگی دی هیدرولیز شد تا ژل تهیه شود. ژل تهیه شده در 400°C درجه سانتی گراد برای چند ساعت حرارت داده شد تا اجزای آلی باقی مانده در محلول حذف شوند. سپس ماده حاصل در مجاورت هوا برای ۶ ساعت در دماهای 800 ، 920 ، 1000 و 1300°C درجه سانتی گراد برای تهیه نانو ذرات باز پخت شد. نمونه های باز پخت شده در دماهای مختلف به ترتیب

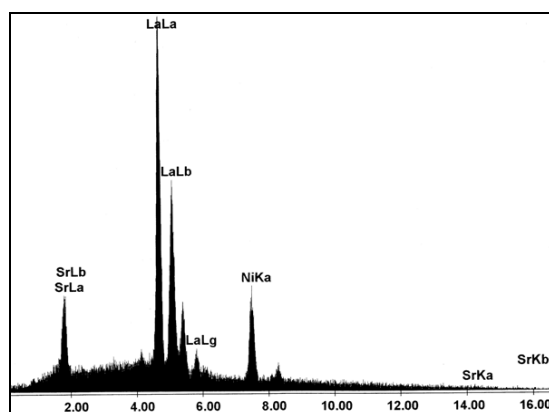
۱. Charge stripe

با N-۸۰۰، N-۹۲۰، N-۱۰۰۰ و N-۱۳۰۰ نامگذاری شدند. به منظور بررسی خواص ساختاری، خواص پیوندی، مورفولوژی و غلظت عناصر ترکیب به ترتیب از XRD، FTIR، FE-SEM و EDX استفاده شده است. اندازه گیری های مقاومت الکتریکی نمونه ها با روش چهار پایانه ای انجام شده است.

نتایج و بحث

طیف سنجی پاشندگی انرژی پرتو X^۱

EDX روشی تحلیلی است که برای محاسبه مقادیر اجزای سازنده عناصر در ترکیب یا تحلیل مشخصه های شیمیایی نمونه به کار می رود. تعداد و انرژی پرتوهای X ساطع شده با دستگاه EDX اندازه گیری شده که این امکان مشخص کردن ترکیب عنصری نمونه را می دهد. 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.

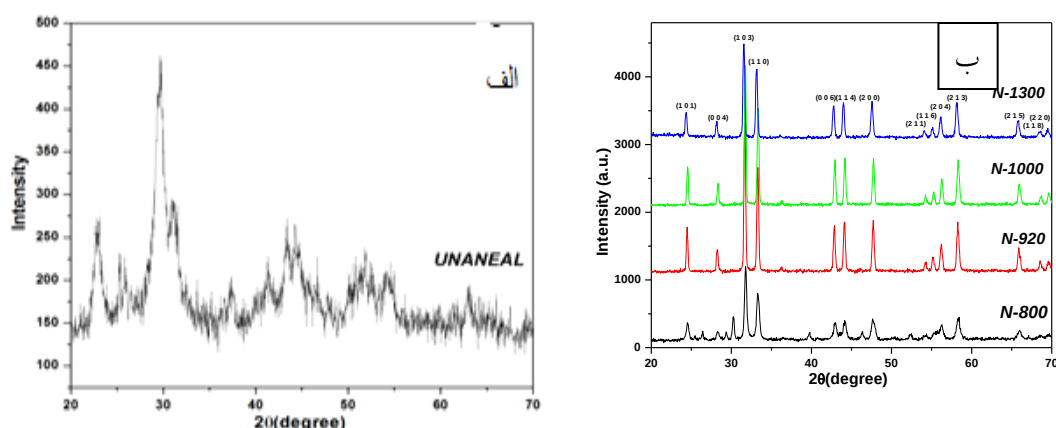


شکل ۱. آنالیز EDX نمونه N-۱۰۰۰

خواص ساختاری

به منظور اطلاع از ساختار نمونه های رشد داده شده، از دستگاه XRD با گسیل خط طیفی $\text{CuK}\alpha$ با طول موج ۱/۵۴۰۵ آنگستروم استفاده شده است. طرح های پراش نمونه ها در شکل ۲ نشان داده شده است. موقعیت پیک های ظاهر شده در طیف متناظر با پیک های مربوط به $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x \approx 0/33$) با ساختار تتراگونال است. طیف های XRD نمونه ها نشان می دهد با افزایش دمای بازپخت، شدت قله ها در طیف پراش افزایش و پهنای قله های حاصل از پراش پرتو x در نیمه حداکثر کاهش می یابد، که این می تواند بیانگر افزایش اندازه بلورکها و بهبود خاصیت بلوری باشد.

۱. Energy dispersive X-ray spectroscopy



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 رابطه شرر [۱۲] محاسبه کرد:

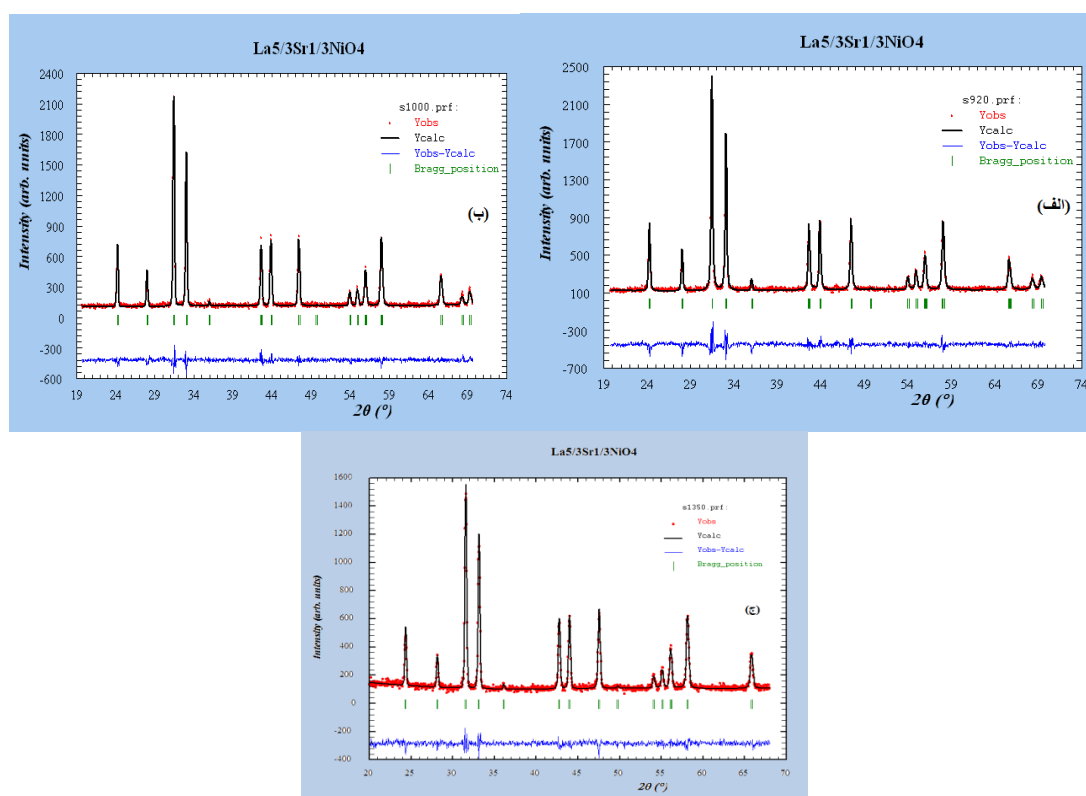
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

در این رابطه D اندازه بلورک‌ها، β تمام پهنا در نیمه حداکثر شدت (FWHM)، و λ طول موج پرتو X است. برای نمونه‌های باز پخت شده در دمای ۸۰۰، ۹۲۰، ۱۰۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، اندازه بلورک‌ها به‌ترتیب حدود ۳۵/۵، ۴۷/۶، ۵۸/۷ و ۷۷/۸ نانومتر به‌دست آمد که نشان‌دهنده افزایش اندازه 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 برآزش داده‌ها با ریتولد، ساختار نمونه‌ها تطابق خوبی با ساختار گزارش شده K_2NiF_4 با گروه فضایی $14/mmm$ نشان می‌دهد. از تحلیل ریتولد ثابت‌های شبکه نیز محاسبه شد که در جدول ۱ گزارش شده است. از مقایسه ثابت‌های شبکه با یکدیگر مشاهده می‌شود که با افزایش دمای بازپخت از ۹۲۰ به ۱۰۰۰ درجه 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 درجه 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 یاخته واحد شده است.

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

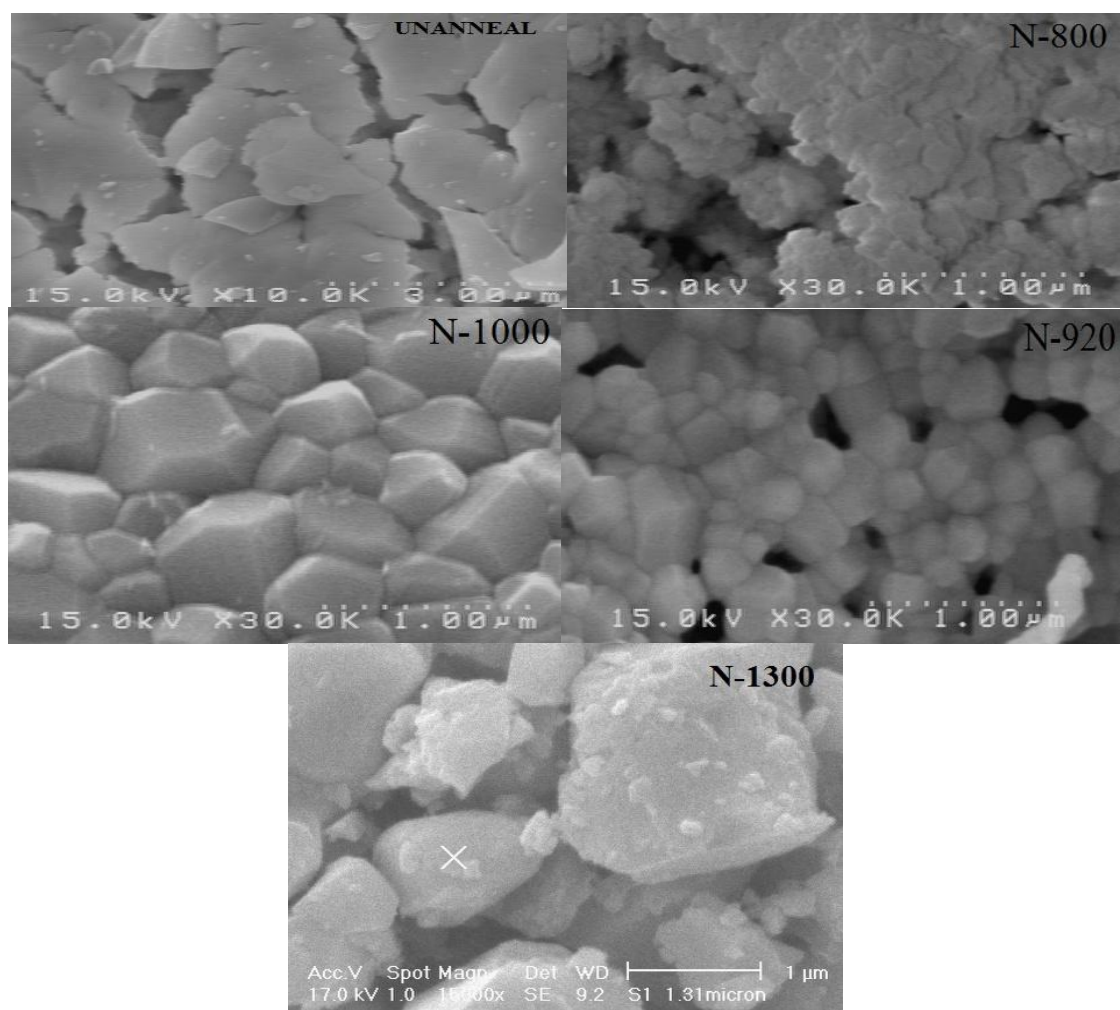
نمونه	N-۹۲۰	N-۱۰۰۰	N-۱۳۰۰
$a=b(\text{\AA})$	۳/۸۲۹	۳/۸۳۳	۳/۸۲۸
$c(\text{\AA})$	۱۲/۷۳۱	۱۲/۷۳۳	۱۲/۷۰۱
$V(\text{\AA}^3)$	۱۸۶/۶۱۷	۱۸۷/۰۳۷	۱۸۶/۰۹۶



شکل ۳. الف، ب و ج) الگوی های پراش اشعه x داده های تجربی به همراه تحلیل ریتولد، به ترتیب برای نمونه های N-۱۳۰۰ و N-۱۰۰۰، N-۹۲۰.

مورفولوژی

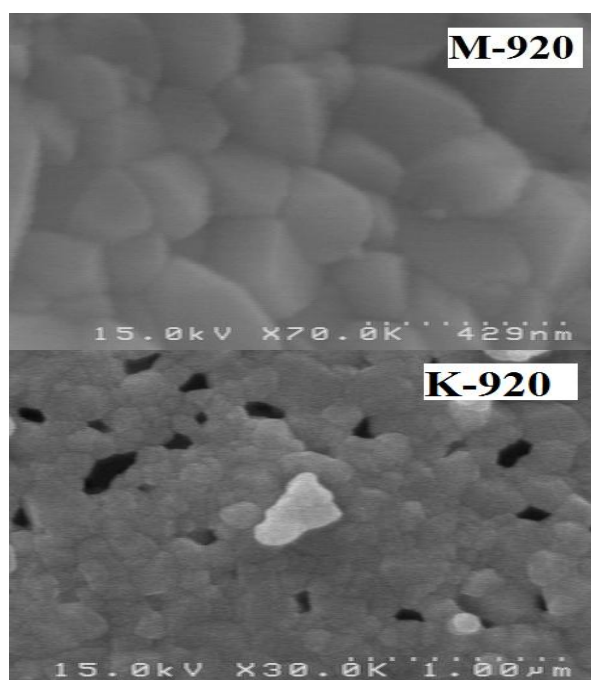
برای بررسی مورفولوژی سطح پودرهای تولید شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Leo1455VP استفاده شد. تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح نمونه های بدون بازپخت و با دماهای بازپخت ۸۰۰، ۹۲۰، ۱۰۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد در شکل ۴ نشان داده شده است. نمونه بدون بازپخت شامل ذره هایی با اندازه ۵۰ nm است. نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد متشکل از نانوذراتی با قطر میانگین ۸۰ nm است. در این دما چنانچه از طرح پراش نیز مشاهده می شود هنوز فاز خالص را نمی توان مشاهده کرد و به علاوه ذرات به شدت بهم چسبیده و مرز مشخصی را نمی توان بین آن ها تمیز داد. افزایش دمای بازپخت تا ۹۲۰ درجه سانتی گراد منجر به تشکیل نانوذراتی با قطر میانگین ۱۴۰ nm می شود که این دمای بازپخت، پایین ترین دمایی است که در آن ذرات دارای مرزهای مشخص بین یکدیگر و فاز خالص ساختار تتراگونال تشکیل می شود. با افزایش بیش تر دمای بازپخت تا ۱۰۰۰ و ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد ذراتی با قطر میانگین ۳۰۰ nm و ۲ μm تشکیل شده اند که در این حالت باز هم شرایط فوق قابل مشاهده است با این تفاوت که اندازه ذرات نسبت به حالت قبل کمی بزرگتر شده است. مقایسه تصاویر نشان می دهند با افزایش دمای بازپخت اندازه ذرات افزایش می یابد و مرز بین ذرات مشخص تر و توزیع آن ها یکنواخت تر می گردد.



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 نمونه K-۹۲۰ و M-۹۲۰ به ترتیب با افزایش دمای سل به ژل از ۸۰ درجه سانتی‌گراد به ۱۰۰ و ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد آماده شدند که تصاویر FE-SEM مربوط به آن‌ها در شکل ۵ مشاهده می‌شود. تصویر نمونه K-۹۲۰ نشان می‌دهد که با افزایش دمای سل از ۸۰ به ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد ذراتی با اندازه کوچک‌تر و یکنواختی بیشتر (کلوخه‌ها تقریباً حذف شده‌اند) به دست می‌آید. در واقع با افزایش دمای سل ذرات انرژی بیشتری پیدا می‌کنند و الیگومرهای ریزتری حاصل می‌شود. در نتیجه سل سریع‌تر شفاف می‌شود و در نهایت الکل بیش‌تری در اطراف ذرات الیگوسیدی کوچک شده جذب سطحی می‌شود، به عبارت 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].

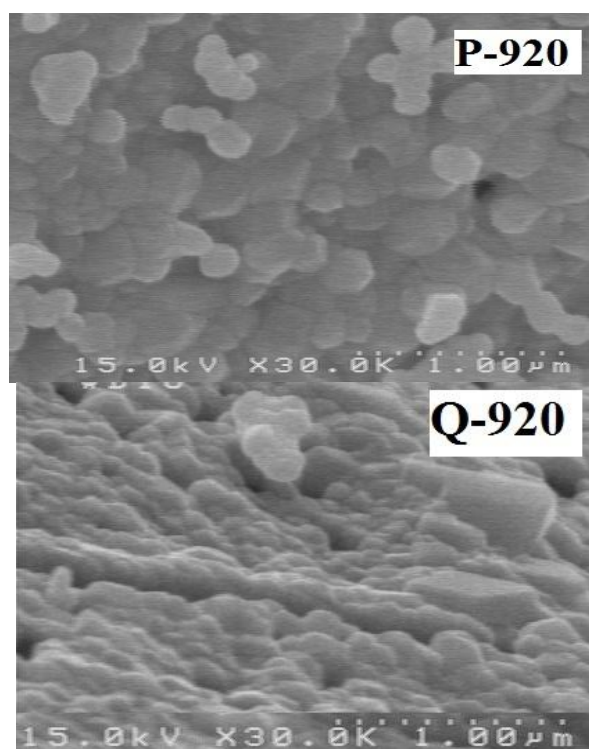


شکل ۵. تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه‌های K-۹۲۰ و M-۹۲۰

چنان‌که در تصویر نمونه M-۹۲۰ دیده می‌شود، با افزایش بیش‌تر دمای سل به ۱۳۰ درجه 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 لایه مضاعف الکتریکی که عاملی برای ایجاد دافعه بین ذرات است، کاسته می‌شود. بنا بر این بلورهای کوچک با جاذبه بیش‌تری با هم برهم کنش می‌کنند و منجر به تولید ذرات درشت‌تر می‌شود. با افزایش هر چه بیش‌تر دمای سل دافعه الکتروستاتیک کاهش می‌یابد. در نتیجه ذرات به‌واسطه نیروی واندروالسی تمایل بیش‌تری به‌سمت یک‌دیگر پیدا می‌کنند که باعث بزرگ‌تر شدن اندازه نهایی ذرات و به‌وجود آمدن کلوخه‌های بزرگ‌تر می‌شود [۱۴].

برای بررسی تغییر دمای خشک‌سازی سل نمونه‌ای مطابق با شرایط قبلی آماده شد. سپس تا دمای ۱۳۰ درجه 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 مرحله قبل، آن را در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد برای چندین ساعت حرارت می‌دهیم سپس آن را در دمای ۹۲۰ درجه سانتی‌گراد برای ۶ ساعت بازپخت می‌کنیم. این نمونه P-920 نام‌گذاری شد که تصویر FE-SEM آن در شکل ۶ مشاهده می‌شود. **نمونه دوم:** پودر حاصل از مرحله قبل را به مدت ۴۸ ساعت در کوره در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت می‌دهیم و سپس در دمای ۹۲۰ درجه سانتی‌گراد برای ۶ ساعت بازپخت می‌کنیم. این نمونه Q-920 نام‌گذاری شد که تصویر FE-SEM مربوط به آن نیز در شکل ۶ مشاهده می‌شود.

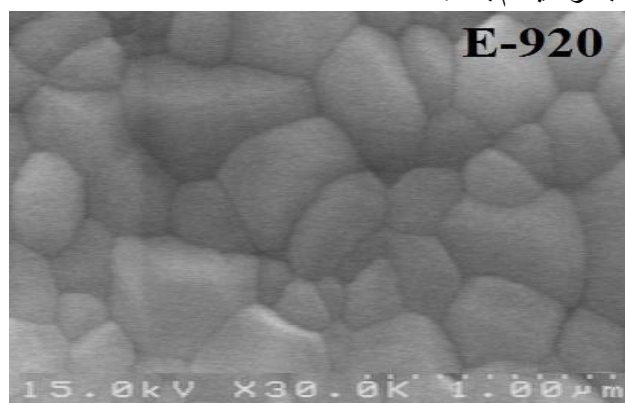


شکل ۶- تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه‌های P-920 و Q-920.

روش خشک کردن می‌تواند اطلاعات مفیدی را دربارهٔ برهم‌کنش بین ذرات در طول فرآیند خشک‌سازی فراهم کند. چنان‌که در شکل ۶ دیده می‌شود، تشکیل جزایری که از تجمع ذرات نزدیک به هم ایجاد می‌شود نشان می‌دهد که نیروی موئینگی قوی در طول فرآیند خشک‌سازی ایجاد می‌شود [۱۳]. 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 موئینگی بر نیروهای جاذبه که روی این نانو ذرات اعمال می‌شود، غلبه می‌کند [۱۶]، [۱۵]. تهی‌جاها 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 اسکندر پیشنهاد شده است [۱۷].

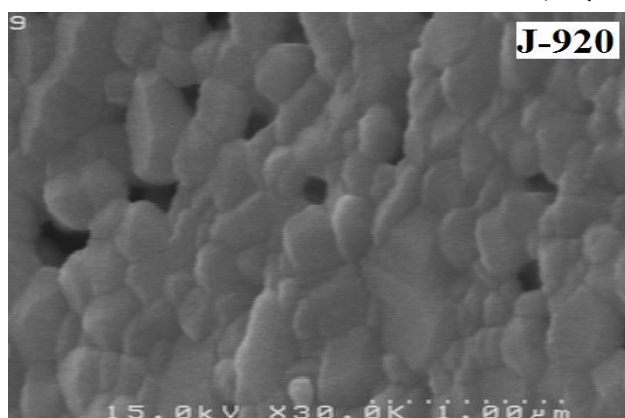
از مقایسهٔ تصاویر نمونه‌های P و Q به‌وضوح مشاهده می‌شود که با تغییر روش خشک‌سازی نمونهٔ Q دارای مورفولوژی سطح به مراتب بهتر نسبت به نمونهٔ P است ضمن این‌که با کاهش دما و افزایش زمان خشک‌سازی، ذرات دارای مرز مشخص‌تری است. اما هر دو نمونه از یک‌نواختی خوبی برخوردارند هر چند که در اندازهٔ ذرات تغییرات چشمگیری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

برای بررسی اثر تغییر حلال، به جای آب دو بار یونیزه از اتانول به عنوان حلال استفاده می‌کنیم. این نمونه E-920 نامگذاری شد، که تصویر FE-SEM آن در شکل ۷ نشان داده شده است. از مقایسه نمونه E-۹۲۰ با نمونه N-۹۲۰ به وضوح مشاهده می‌شود که اندازه 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 به دلیل حذف مولکول‌های آب از سیستم باشد.



شکل ۷. تصویر FE-SEM مربوط به نمونه 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 مرحله 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. مقایسه تصاویر FE-SEM نمونه خشک شده با میکروویو و نمونه‌های قبلی نشان می‌دهد هر چند که به نظر می‌آید توزیع اندازه ذرات یکنواخت‌تر شده است ولی ذرات در یک راستا کشیده شده اند. این ممکن است به دلیل ارتعاش دو قطبی‌ها در راستای میدان در فرآیند رشد باشد.



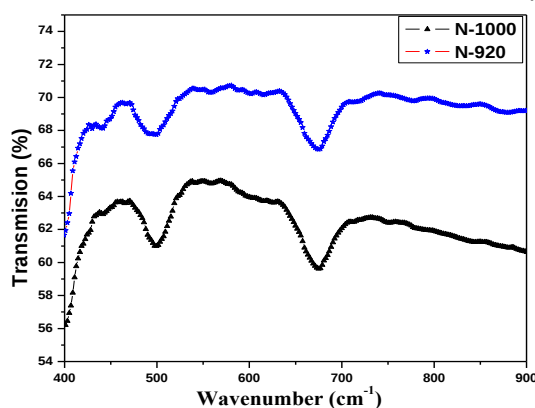
شکل ۸. تصویر FE-SEM مربوط به نمونه J-۹۲۰

به‌طور کلی از مقایسه تصاویر FE-SEM می‌توان نتیجه گرفت که با کاهش دمای بازپخت فقط تا مقدار معینی اندازه 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 اندازه ذرات می‌شود. با توجه به این آزمایش‌ها و

تصاویر FE-SEM به‌نظر می‌رسد که دمای ۹۲۰ درجه 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 اندازه 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 اندازه ذرات به‌دست آوریم، هر چند که در این‌جا نیز در مورفولوژی سطح تغییراتی مشاهده شد. به‌طور کلی 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 اندازه 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 قله عبور در 498 cm^{-1} و 672 cm^{-1} برای نمونه 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]. مقایسه 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 3 cm^{-1} افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد پیوند Ni-O در نمونه دارای اندازه بلورک کوچک‌تر، کوتاه‌تر است. این نتیجه در تطابق با کاهش ثابت‌های شبکه a و c با کاهش دمای بازپخت و اندازه بلورک‌هاست.

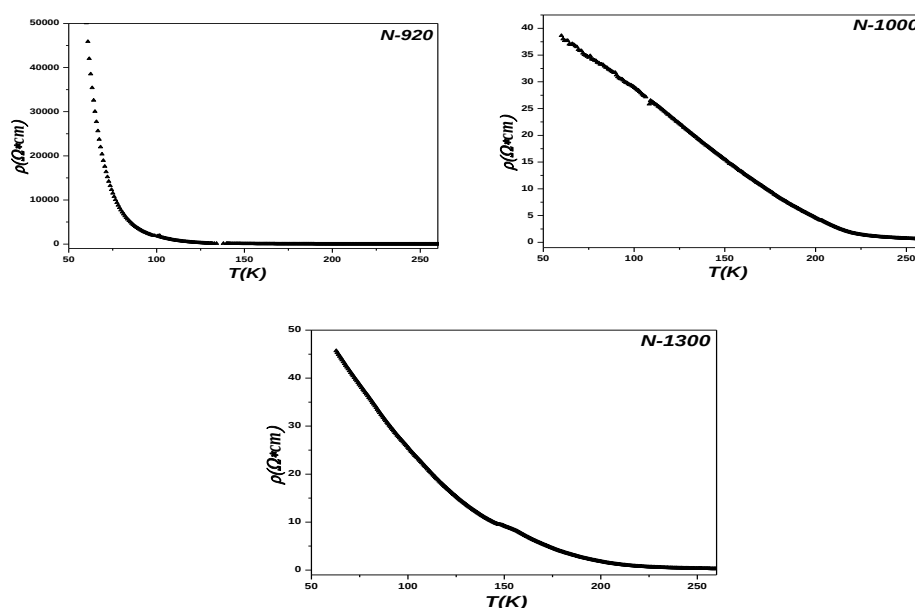


شکل ۹. طیف‌های FTIR برای نمونه‌های N-۹۲۰ و N-۱۰۰۰

اندازه گیری مقاومت الکتریکی

اندازه گیری مقاومت ویژه الکتریکی بر حسب دما با روش چهار میله ای (دستگاه سرد کن سیکل بسته شرکت Laybold) و بدون اعمال میدان مغناطیسی در بازه دمایی ۶۰ تا ۲۷۰ کلوین برای نمونه های N-۹۲۰، N-۱۰۰۰ و N-۱۳۰۰ انجام شد که نتایج آن در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

در دماهای زیاد نزدیک دمای اتاق، نمونه ها مقاومت ویژه کمی دارند ولی با کاهش دما مشاهده می گردد که مقاومت ویژه چندین مرتبه در بزرگی افزایش می یابند. این تغییرات در نمونه N-۹۲۰ در دماهای پایین خیلی شدید است. مقدار مقاومت ویژه اندازه گیری شده در سه نمونه در سه دمای مختلف در جدول ۲ برای مقایسه ارائه شده است. با افزایش دمای باز پخت که با افزایش در اندازه ذرات همراه است، مقاومت ویژه کاهش می یابد.



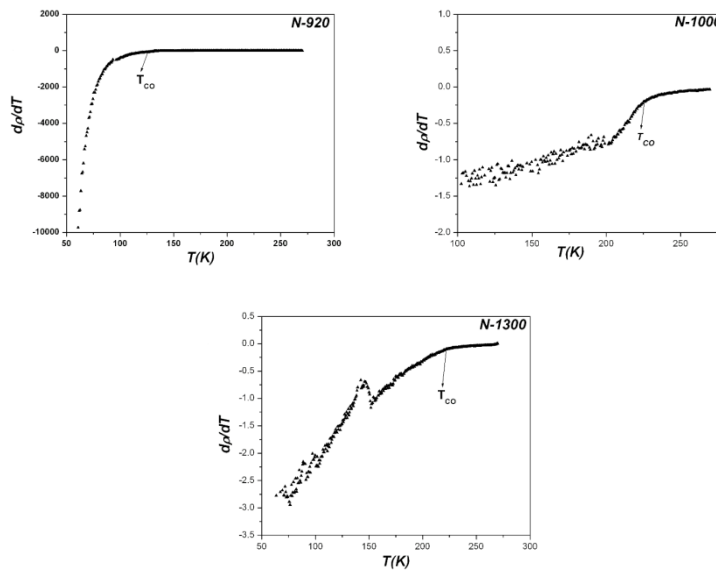
شکل ۱۰. وابستگی مقاومت ویژه به دما برای نمونه های N-۹۲۰، N-۱۰۰۰ و N-۱۳۰۰

جدول ۲. اندازه مقاومت ویژه نمونه ها بر حسب اهم سانتی متر در سه دمای مختلف

دما (کلوین) نمونه	۲۶۰	۲۲۰	۲۰۰
N-920	۰/۶۰	۲/۶۷	۹/۹۷
N-1000	۰/۴۰	۱/۰۰	۳/۲۰
N-1300	۰/۲۵	۰/۶۰	۱/۴۳

افزایش در مقاومت می تواند به علت افزایش پراکندگی حامل های بار با کاهش اندازه ذرات باشد. پراکندگی حامل ها می تواند با کوچک تر شدن ذرات از چگالی زیاد بی نظمی مغناطیسی در مرز بین ذرات نیز ناشی شود. با افزایش دمای باز پخت و به تبع آن افزایش اندازه ذرات، مرز بین آن ها کاهش پیدا کرده که در نتیجه کاهش پراکندگی حامل ها، مقاومت نیز کاهش می یابد [۲۱]. چنان که در شکل ۱۰ مشاهده می شود، همه نمونه ها در دمایی مشخص، افزایشی زیاد در مقدار مقاومت را نشان می دهند. با رسم منحنی مشتق دمایی مقاومت ویژه

می‌توان دمای گذار نظم بار را تعیین کرد که $dp/dT < 0$ متناظر با یک گذار عایق و $dp/dT > 0$ متناظر با گذار فلزی است [۲۲]. رسم نمودارهای dp/dT بر حسب T نمونه‌ها در شکل 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 (خصوصاً در $N-1300$ که واضح‌تر قابل مشاهده است). دمای نظم آنتی فرومغناطیس در آلایش $x=0/33$ و در نمونه حجمی حدود 180K است [۲۱]. بنا بر این جهش مشاهده در نمونه $N-1300$ و در حدود 150K ممکن است ناشی از تاثیر نظم مغناطیسی باشد.



شکل ۱۱. مشتق اول دمایی مقاومت ویژه بر حسب دما برای نمونه‌های $N-920$ ، $N-1000$ و $N-1300$

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

$$\rho = \rho_a T \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1)$$

در مدل پلارون‌های کوچک غیرآدیباتیک (NASPH) با این رابطه بیان می‌شود:

$$\rho = \rho_a T^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2)$$

که در این روابط E_a انرژی فعال‌سازی و ρ_a پارامتری مستقل از دما است. رسانش بر اساس مدل جهش پلارون‌های کوچک، در دماهایی غالب است که انرژی گرمایی برای برانگیختن الکترون‌ها به حالت‌های گسترده 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 ادیباتیک، فرض می‌شود پلارون‌ها احتمال زیادی برای جهش

به‌همکان 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 دامنه متغیر (VRH) بدین‌صورت بیان می‌شود:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (3)$$

که در رابطه مذکور T_0 بدین صورت است:

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

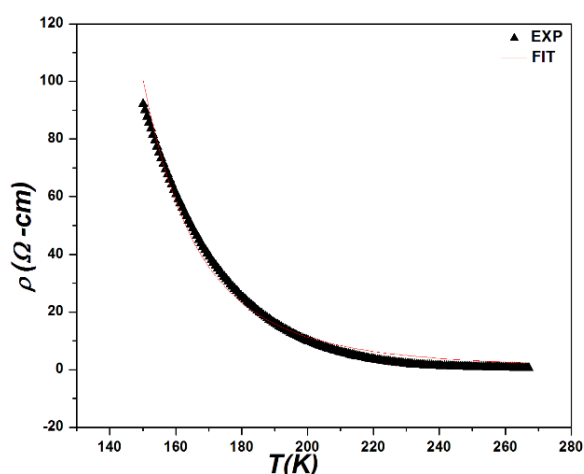
که در آن ξ طول جای‌گزیدگی و $N(E_F)$ چگالی حالت‌ها در تراز فرمی و ρ_α یک ثابت عددی است [۲۴]. این مدل در نظر می‌گیرد که حالت‌های الکترونی در انرژی فرمی تمامی جای‌گزین شده‌اند و مراکز دام‌اندازی حامل‌ها به‌طور تصادفی در انرژی توزیع شده‌اند. بنا بر این رسانندگی از طریق پرش مستقیم حامل‌ها از یک محل دام‌اندازی 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 اندازه ذره وابسته است (شکل ۱۱)، بنا بر این بازه دمایی انتخاب شده برای برازش، وابسته به دمای گذار، متفاوت است.

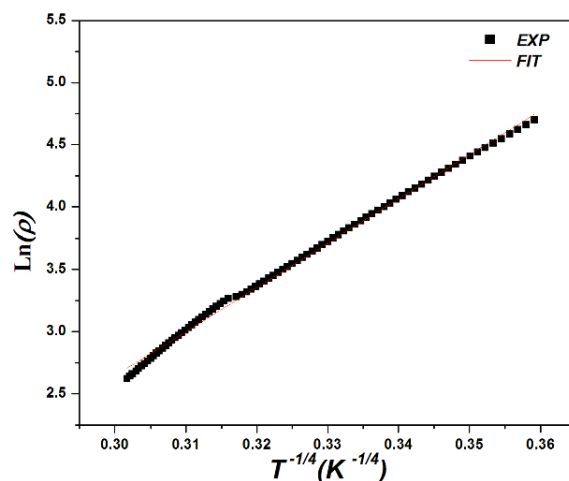
نمونه N-920

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 بازه دمایی ۱۵۰K تا ۲۷۰K مطابقت نسبتاً خوبی با مدل ASPH وجود دارد، که نتیجه 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 (رابطه ۱) و یافتن پارمترهای برازش محاسبه که در حدود ۱۲۷meV است [۲۵].

در ناحیه 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 بازه دمایی ۶۰K تا ۱۲۰K مطابقت خوبی دارد.



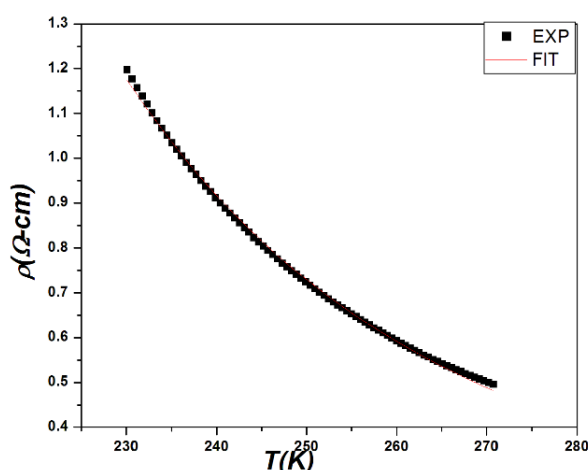
شکل ۱۲. نمودار مقاومت ویژه نمونه N-۹۲۰ در بازه دمایی ۱۵۰ تا ۲۷۰ K و نتیجه برازش آن با مدل ASPH



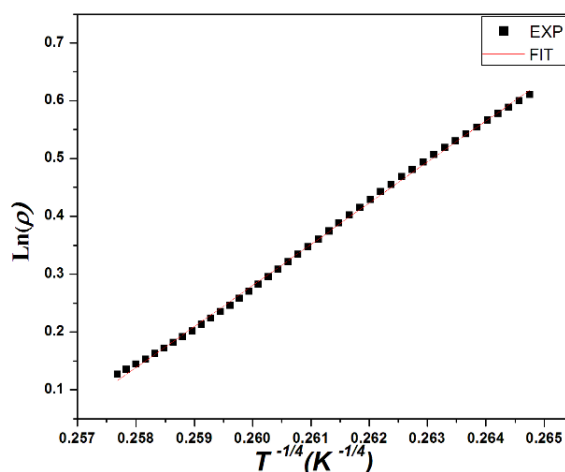
شکل ۱۳. نمودار مقاومت ویژه بر حسب $T^{-1/4}$ و برازش آن با مدل VRH در ناحیه دمایی ۶۰ تا ۱۲۰ K برای نمونه N-۹۲۰

نمونه N-1000

در این نمونه بعد از برازش داده‌های مقاومت ویژه با مدل‌های ASPH، NASPH و VRH در بالای دمای گذار یعنی بازه دمایی ۲۳۰ تا ۲۷۰ کلوین، در این نمونه نیز مناسب‌ترین مدلی که همخوانی خوبی با داده‌های تجربی در این بازه 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 نمونه N-۹۲۰ است. اما در زیر دمای گذار و در بازه ۱۹۰ تا ۲۱۷ کلوین مناسب‌ترین تطابق با مدل VRH به‌دست آمد که در شکل ۱۵ نشان داده شده است.



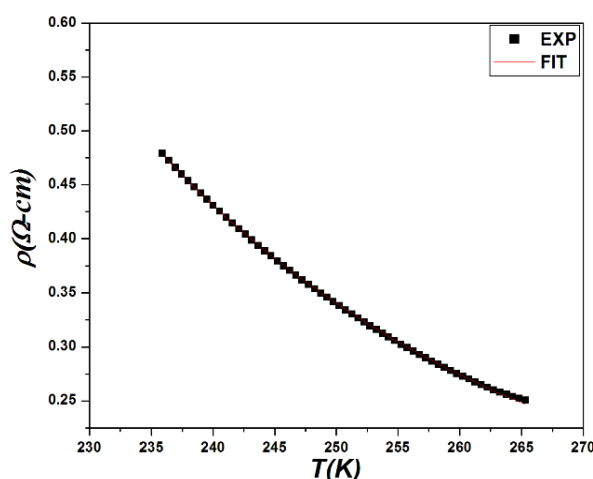
شکل ۱۴. نمودار مقاومت ویژه نمونه N-۱۰۰۰ در بازه دمایی ۲۳۰ تا ۲۷۰ K و نتیجه برازش آن با مدل ASPH



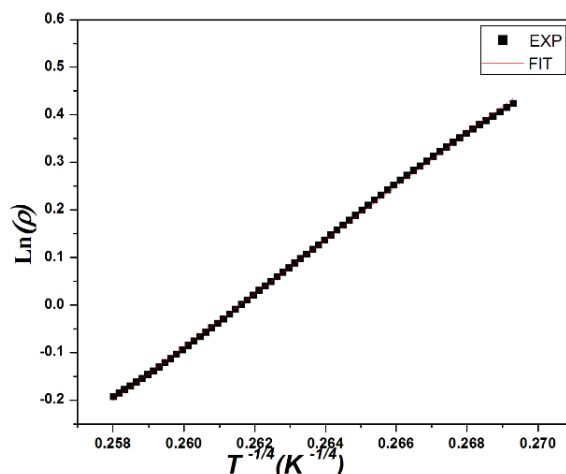
شکل ۱۵. نمودار مقاومت ویژه بر حسب $T^{-1/4}$ برای نمونه N-۱۰۰۰ در بازه دمایی ۱۹۰ تا ۲۱۷ K و نتیجه برازش آن با مدل VRH

نمونه N-1300

برازش مدل‌های مختلف رسانش الکتریکی با داده‌های تجربی برای این نمونه نیز بررسی شد که در بالای دمای گذار یعنی بازه ۲۳۵ تا ۲۷۰ کلوین بهترین برازش با مدل پلارون‌های کوچک آدیاباتیک (ASPH) حاصل شد که تصویر آن در شکل ۱۶ مشاهده می‌شود. انرژی فعال‌سازی پولارون به‌دست آمده از برازش در حدود ۱۴۴ meV است. این نتیجه نشان می‌دهد که E_a با افزایش اندازه ذره، افزایش یافته است.



شکل ۱۶. نمودار مقاومت ویژه نمونه N-۱۳۰۰ در بازه دمایی ۲۳۵ تا ۲۷۰ K و نتیجه برازش آن با مدل ASPH در زیر دمای گذار نظم بار، در بازه ۱۹۰ تا ۲۲۵ کلوین، داده‌های تجربی تطابق خوبی را با مدل VRH نشان داد که در شکل ۱۷ نشان داده شده است. برای مقایسه مقادیر به دست آمده از برازش نمونه‌ها با یکدیگر در بالای دمای گذار، نتایج در جدول ۳ ارائه شده است. E_a انرژی فعال‌سازی و ρ_a کمیت ثابتی است که به نفوذ و تراکم پولارون وابسته است. چنان‌که در جدول نیز مشاهده می‌شود با افزایش دمای بازپخت و به تبع آن افزایش در اندازه ذرات انرژی فعال‌سازی افزایش می‌یابد در حالی‌که مقدار ρ_a کاهش می‌یابد. کاهش مقدار ρ_a می‌تواند به دلیل افزایش در اندازه ذره و کاهش پراکندگی از مرز دانه‌ها باشد. افزایش انرژی فعال‌سازی برای نمونه‌های N-۱۰۰۰ و N-۱۳۰۰ احتمالاً به این دلیل این است که دمای نظم بار در دماهای بیش‌تر نسبت به نمونه N-۹۲۰ اتفاق می‌افتد. مقدار $E_a = 129$ meV برای نمونه $\text{Nd}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ [۲۱] و مقدار $E_a = 105$ meV برای نمونه $\text{La}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{NiO}_4$ 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 ۱۷. مقایسه نمودار مقاومت ویژه بر حسب $T^{-1/4}$ برای نمونه N-۱۳۰۰ در بازه دمایی ۱۹۰ تا ۲۲۵ K و نتیجه برازش آن با مدل VRH

جدول ۳ مقادیر ثابت به دست آمده از برازش داده ها با رابطه (۱)

ثابت نمونه	$\rho_a(\Omega\text{cm/K})$	$E_a(\text{meV})$
N-920	3×10^{-5}	۱۲۷
N-1000	0.46×10^{-5}	۱۳۹
N-1300	0.18×10^{-5}	۱۴۴

برای مقایسه مقادیر به دست آمده از برازش نمونه ها با یکدیگر در زیر دمای گذار، نتایج در جدول ۴ ارائه شده است. مقادیر ρ_a نشان می دهد که با کاهش اندازه ذره در حد ابعاد نانومتر (نمونه N-۹۲۰) مقدار ρ_a که معرف مقاومت باقی مانده نیز است چندین مرتبه افزایش می یابد که می تواند به دلیل پراکندگی از مرز دانه ها باشد. مقدار T_0 این نمونه نانو ذره، نشان می دهد که چگالی حالت ها در تراز فرمی برای این نمونه بزرگتر از نمونه های دیگر است.

جدول ۴. مقادیر ثابت به دست آمده از برازش داده ها با رابطه (۳)

ثابت نمونه	$\rho(\Omega\text{cm})$	$T_0(K)$
N-920	$3/35 \times 10^{-4}$	$1/6 \times 10^6$
N-1000	$1/25 \times 10^{-8}$	$25/6 \times 10^6$
N-1300	$40/9 \times 10^{-8}$	10×10^6

از مقایسه تحلیل نتایج نمونه ها با یکدیگر می توان نتیجه گرفت، از آن جاکه با کاهش دمای بازپخت و کاهش اندازه ذرات، چگالی مرز بین ذره ها افزایش پیدا می کند، پراکندگی حامل ها افزایش یافته و در نتیجه مقاومت ویژه با کاهش دمای بازپخت، افزایش می یابد. همچنین می توان گفت که مکانیزم رسانش الکتریکی در بالا و زیر دمای گذار نظم بار، متفاوت است. همچنین دمای گذار نظم بار به اندازه ذره حساس و کاهش اندازه ذره باعث جلوگیری از نظم بار و جابه جایی دمای گذار نظم بار به دماهای کمتری می شود.

نتیجه گیری

نیکلایت $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ به روش سل-ژل و با اندازه های ذره متفاوت تهیه و ساختار بلوری و خصوصیات فیزیکی آن ها با تکنیک های XRD، FTIR، FESEM، EDX و اندازه گیری مقاومت الکتریکی بررسی شدند. نتایج XRD و بررسی مورفولوژی سطح نمونه ها با SEM نشان داد که کمترین دمای بازپختی که در آن فاز خالص تتراگونال مورد نظر تشکیل می شود، ۹۲۰ درجه سانتی گراد است. با افزایش دمای بازپخت، اندازه بلورک ها افزایش یافت. اندازه گیری طیف عبور اپتیکی (FTIR) نمونه ها نشان داد طول پیوند Ni-O در نمونه

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

با تغییر دمای آماده‌سازی سل به ژل مشخص شد هر چه دمای آماده‌سازی سل به ژل افزایش یابد اندازه ذرات 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 اندازه ذرات مشاهده نشد. اما با تغییر حلال آب با الکل، نه تنها اندازه 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 اندازه 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 $N-920$ ، $N-1000$ و $N-1300$ به ترتیب 130 ، 220 و 230 کلوین به دست آمد. از آنجاکه دمای گذار وابسته به روش ساخت و میکرو ساختار است، مشاهده شد با افزایش اندازه 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 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ 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 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ 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 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ from first principles", Phys. Rev. Lett, 68 (1992).
4. Hayden S. M., Lander G. H., Zarestky J., "Incommensurate magnetic correlations in $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$ ", Phys. Rev. Lett. 68 (1992).
5. Aeppli G. and Buttrey D. J., "Magnetic Correlations in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ", Phys. Rev. Lett. 61 (1988).
6. Vaknin D., Sinha S. K., Moncton D. E., "Antiferromagnetism in $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ ", Phys. Rev. Lett. 58 (1987).

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 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.05$)", 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 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ", Phys. Rev. B 62 (2000).
9. Bi X. X., Eklund P. C., "Polaron contribution to the infrared optical response of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ and $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ", Phys. Rev. Lett. 70 (1993).
10. Wochner P., Tranquada J. M., Buttrey D. J., et al., "Neutron-diffraction study of stripe order in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ with $\delta=2/15$ ", Phys. Rev. B 57 (1998).
11. Lee S. H., Cheong S. W., Yamada K., "Charge and canted spin order in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x=0.275$ 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., Chen J. f., shao L., Liu H., Zhang Z. T; "A two-step way to synthesize nano inner-modified aluminum trihydroxide A: physicochemical and Engineering Aspects 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.

18. Zhao, J., Shi, L., He, L., Guo, Y., Zhou, S., "Ferromagnetism Enhanced by Lattice Distortion in Fine $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ 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 $\text{Nd}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ ", 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 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 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 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($0 < x < 1.2$)", J. Phys. Rev. B 67 (2003).