

## اثر استرونیوم در رسانایی پروسکیت‌ها

احمد نصیر احمدی\*، لیلا استحقاری\*\* و علی اکبر سودی\*\*\*

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه زنجان

پژوهشگاه مواد و انرژی کرج

(دریافت مقاله: ۷۸/۵/۶ - دریافت نسخه نهایی: ۷۹/۶/۱۰)

چکیده - ترکیبات لانتانیم کرومیت  $\text{LaCrO}_3$ ، لانتانیم منگنیت  $\text{LaMnO}_3$  و اکسید لانتانیم - آهن  $\text{LaFeO}_3$  با روش سل-ژل به صورت پودر سنتز و پس از تلخیص و تکلیس پودرها به صورت قرص درآمده و در دماهای مختلف کلوفه سازی شدند. سپس رسانایی الکتریکی آنها در دماهای مختلف اندازه گیری شد و تاثیر آلاینده استرونیوم بر رسانایی الکتریکی مورد بررسی قرار گرفت. وجود درصد معینی از آلاینده موجب افزایش رسانایی الکتریکی می شود

## Effect of Strontium Dopant on Electrical Conductivity of Perovskites

A. Nasirahmadi, L. Estehghari, and A. A. Soudi

Department of Chemical Engineering, University of Zanjan

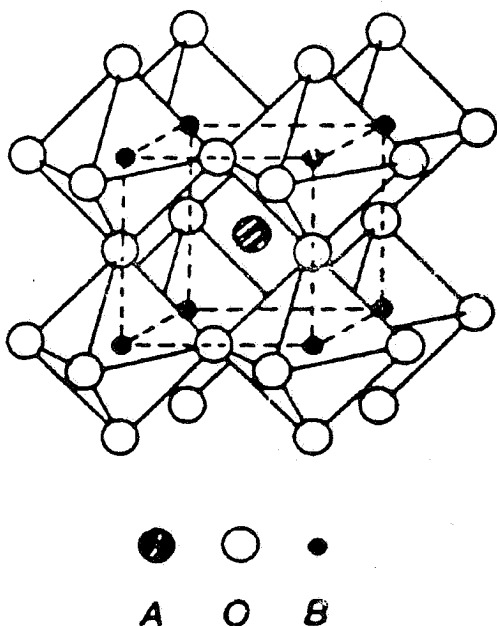
Karaj Energy and Material Research Center

**ABSTRACT-** *The compounds, lanthanum chromite, lanthanum manganite and lanthanum ferric oxide were prepared through sol-gel methods in powdered form, then calcinated, peletized, and sintered at various tempratures. Electrical conductivity of these compounds was measured at various tempratures. The effectiveness of strontium as a dopant on electrical conductivity was also investigated. Electrical conductivity enhancement was observed in dopped compounds.*

\*- استادیار

\*\* - مربی

\*\*\* - استاد



شکل ۱- توزیع اتمهای A، B و O در ساختار بلور پروسکیت

بارهای مثبت کمتری دارند حفره‌های زیادتری ایجاد می‌کنند که موجب رسانایی بیشتر می‌شود. استحکام زیادتر  $\text{LaCrO}_3$  و  $\text{LaMnO}_3$  و ناچیز بودن تغییرات انبساط دمایی، آنها را نسبت به سایر پروسکیت‌ها متمایز ساخته که موجب افزایش کاربرد آنها شده است به همین جهت این پژوهش بدانها اختصاص یافته است.

## ۲- آزمایش و اندازه‌گیری

مواد شیمیایی مورد استفاده: اکسید لانتانیموم (III)  $\text{La}_2\text{O}_3$ ، استات منگنز  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، نیتراهای استرونیسم، کبالت و آهن همه از فرآورده‌های شرکت میرک با خلوص زیاد، نیترات کروم  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  با خلوص ۹۷ درصد از شرکت فلوکا و سایر مواد نیز از همین دو شرکت تهیه شده‌اند.

روش سنتز- هر چند برای تهیه پروسکیت‌ها روشهای متعددی وجود دارد ولی در اینجا برحسب فراهم بودن ابزار کار روش سل-ژل به کار گرفته شد که با استفاده از هیدرولیز ترکیب فلزی محلول در آب و تبدیل سل به ژل، محصول نهایی به دست می‌آید. در روش سل ژل ذرات بسیار ریز و یکنواخت از ترکیبات حاصل می‌شود. بدین ترتیب که اکسید لانتانیموم وزن شده در کمترین مقدار اسید نیتریک لازم به صورت ترکیب محلول در آب درآمد و اسید نیتریک زیادی تبخیر و نیترات لانتانیموم با نسبت مولی معینی با

پروسکیت‌ها ترکیباتی با فرمول شیمیایی  $\text{ABO}_3$  هستند که در آن A کاتیونی است که شعاع بزرگتر دارد و B کاتیونی ترجیحاً از فلزات عناصر واسطه است. مجموع بارهای B,A شش واحد است و بار هر کدام از B,A با این قید می‌تواند متفاوت باشد [۱]. پروسکیت‌ها به سبب داشتن ساختارهای لایه‌ای ناقص و وجود یونهای متعدد، گستره وسیعی از مواد با خواص فیزیکی متفاوت را در بر می‌گیرند که شامل تعداد زیادی از دی‌الکتریکها، فروالکتریکها با گذردهی زیاد و نیمرساناها در دمای بالاست. با افزودن آلاینده‌های خاص به پروسکیت‌ها ابررساناهای متعدد با دمای بحرانی بالا ساخته می‌شوند [۲]. علاوه بر آن، این ترکیبات خواص دیگری نظیر پیزوالکتریسیته، پیروالکتریسیته، خواص نوری و نوری-الکتریسیته نیز از خود نشان می‌دهند. خواص ذکر شده به اضافه استحکام مکانیکی، موجب شده است که پروسکیت‌ها در زمره مواد مهندسی جدید جای خود را به خوبی بازکنند. همه این خواص، ناشی از ساختار بلوری این ترکیبات است [۳].

ساختار بلوری پروسکیت‌های بدون نقص از سه آرایش هندسی متفاوت در درون شبکه بلوری تشکیل یافته است. آرایش کاتیونهای B,A از یک دیدگاه هر دو به صورت مکعب با ابعاد متفاوت است و اتمهای اکسیژن به شکل هشت وجهی منظم در بین کاتیونها توزیع شده‌اند [۴]. از نظر تاریخی اولین ترکیب که نام گروه را نیز دارد  $\text{CaTiO}_3$  است. ساختار کلی بسیاری از بلورهای ایده‌آل پروسکیتی در دمای متعارف مکعبی است که کاتیونهای B در رئوس و A در مرکز و اتمهای اکسیژن در مرکز وجوه قرار دارند، شکل (۱). با تغییر دما ساختار بلوری به صورت زیر تغییر می‌کند که دمای گذار به نوع پروسکیت بستگی دارد [۵].

رومبوهدرال  $\Rightarrow$  اورتورمبیک  $\Rightarrow$  تتراگونال  $\Rightarrow$  مکعب

بلور کامل چندان خواص بارزی ندارد. نواقص بلوری که هم به صورت طبیعی و هم آگاهانه در آن پدید می‌آید سبب بروز خواص متمایز ذکر شده می‌شود. ارتباط بین ساختار بلور و خواص دی‌الکتریک، پیزوالکتریک و پیروالکتریک پروسکیت‌ها اغلب براساس انحراف از تقارن مکعبی و خاصیت نیمرسانایی و رسانایی آن بر اساس نواقص بلوری از نوع شاتکی و فرنکل توجیه می‌شوند. آلاینده‌ها معمولاً جانشین A یا B می‌شوند و چون تعداد

متعارف، رسانایی الکتریکی از خود نشان ندادند و کاملاً عایق بودند. اما با افزایش دما، رسانایی الکتریکی ظاهر شد. معمولترین روش اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی روش کاوش چهار نقطه‌ای<sup>۱</sup> است [۶]. برای اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی در دماهای مختلف، قالبهایی از مواد دیرگداز برای قرار دادن قرص در آنها تهیه شد و جنس سیمهای رسانای جریان نیز از نوع پلاتین انتخاب شد. اندازه‌گیری مقاومت و رسانایی الکتریکی توسط دستگاه FLuke 8010 A digital Multimeter صورت پذیرفت.

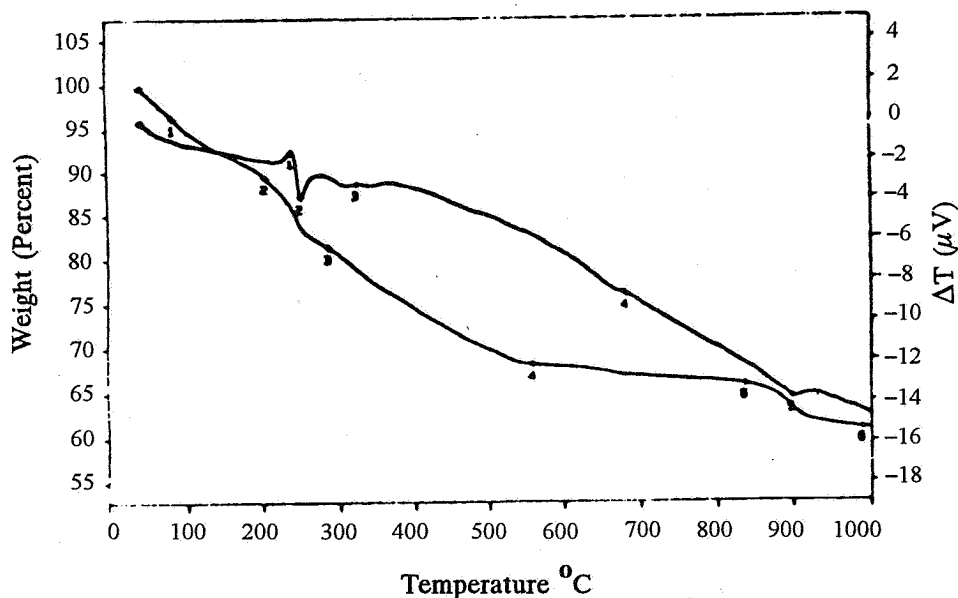
### ۳- نتایج و بحث

**الف - تحلیل گرمایی** روش تحلیل گرمایی از دیر باز برای بررسی تغییرات دمایی سرامیکها به کار می‌رود و پدیده‌هایی نظیر دماهای تصعید، ذوب، گذار بلوری و واکنش در حالت جامد به وسیله آن بررسی می‌شود. در اینجا بیشتر از این روش برای یافتن دمای کلسینه کردن و خروج مولکولهای آب تبلور استفاده شده است. دستگاه مورد استفاده مدل PL-STA 1640 شرکت پلیمرلابراتوریز انگلستان است که با قراردادن قرص تهیه شده در دستگاه و افزایش تدریجی دما تغییرات درصد جرم بر حسب دما به صورت منحنی ساده و یا مشتق آن رسم شد و در شکل (۲) نشان داده شده است. دو شکستگی در منحنی دیده می‌شود که اولی مربوط به خروج تدریجی آب است که تا دمای  $600^{\circ}\text{C}$  کامل می‌شود (نقطه ۴) و تا  $850^{\circ}\text{C}$  تغییراتی دیده نمی‌شود (نقطه ۵). تغییر در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  مربوط به تغییر شکل بلور است به همین دلیل برای خارج کردن آب از سایر نمونه‌ها دمای  $700^{\circ}\text{C}$  انتخاب شد. کاهش وزنی مشاهده شده حدود ۴۰ درصد بود و این کاهش وزن را می‌توان علاوه بر آب به اجزای فرار دیگر نظیر اکسیژن و نیتروژن که در لابلای صفحات کریستال ممکن است گیر کرده باشند نیز نسبت داد. روش تحلیل گرمایی در بیشتر موارد به عنوان تکمیل‌کننده اطلاعات دیفرانکتری به کار می‌آید.

**ب - تحلیل پراش پرتو X** دستگاه پراش سنج پرتوهای X (XRD) بارزترین ابزار برای تشخیص و شناسایی فازهای تشکیل شده در بلور است. در تحلیل به کمک این دستگاه با اندازه‌گیری  $2\theta$  مربوط به محل قله‌های طیف XRD می‌توان فواصل صفحات را مشخص

نیترات کروم آمیخته شد. نیترات استرونیسیم به عنوان آلاینده با نسبتهای مولی متفاوت بر آن افزوده شد. با اضافه کردن آمونیاک و تعدیل دما و PH، اکسیدهای ترسیبی به صورت سل درآمده که با کاهش PH در اثر تبخیر آمونیاک اضافی به ژل تبدیل شد. جدا کردن ژل و شستشو با دقت انجام پذیرفت تا در نسبتهای مولی تغییرات قابل ملاحظه‌ای صورت نگیرد. غیر از اکسیدها که به صورت رسوب باقی می‌مانند سایر ترکیبات کاملاً محلول بوده که با شستشوی زیاد با دامنه خطای آزمایشی ناچیز حذف شدند. رسوب جمع آوری شده در دمای  $100-110^{\circ}\text{C}$  به مدت 12-16 hr خشک شد.

مراحل بالا برای ساختن تمام ترکیبات تهیه شده به کار گرفته شد و برحسب نوع ترکیب تعدیلات لازم صورت پذیرفت مثلاً در تهیه  $\text{LaMnO}_3$  در مراحل اولیه، حجم مشخصی از  $\text{H}_2\text{O}_2$  به محلول اضافه شد. پودر خشک شده برای یکنواخت کردن در هاون ساییده و برای خارج کردن آب ساختاری در  $700^{\circ}\text{C}$  تکلیس شد. دمای تکلیس به کمک دستگاه آنالیز گرمایی (DTA/TC) مشخص شد. به منظور همگن کردن بیشتر برای شکل دهی پودر تکلیس شده مجدداً آن را در هاون ساییده، آن گاه بعد از توزین شدن تحت فشار نهایی  $4 \text{ ton/cm}^2$  به صورت قرص درآمد و در فشارهای  $1.5-2 \text{ ton/cm}^2$  هواگیری شد. قرصهای تهیه شده در قالبی که برای این کاراز مواد نسوز تهیه شده بود در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  که دمای قابل قبول برای این منظور بود به مدت یک ساعت در کوره قرار داده شد تا عمل رشد شبکه‌ای (کلوفه‌سازی) صورت گیرد. از ترکیبی که به این صورت به دست آمد برای تشخیص و شناسایی نوع فازهای تشکیل شده از طیف پراش پرتو ایکس (دستگاه دیفرانکتری پرتو ایکس مدل D-500 ساخت شرکت زیمنس با لامپ مس) استفاده شد و از مقایسه میزان پیشرفت کلوفه شدن از روی طیفها، دمای بهینه کلوفه شدن تعیین شد. بعد از اطمینان از تشکیل فاز مورد نظر به علت اهمیت و دقتی که برای کارهای بعدی لازم بود برای تعیین اختلاف در استوکیومتری مواد و اینکه تا چه حد روی شدت و محل پیکهای طیف XRD تأثیر می‌گذارد از دستگاه دیفرانکتری پرتو ایکس مدل PW-3710 شرکت فیلیپس با لامپ مس استفاده شد. در اکثر موارد، نمونه‌های تهیه شده به صورت تک فاز بوده است که با اندازه‌گیری چگالی نمونه‌ها و مقایسه با موارد نظری درصد تخلخل نمونه به دست آمد. نمونه‌های تک فاز پالایش شده معمولاً در دمای



شکل ۲- منحنیهای DTA و TG ترکیب پروسکیت

تکاملی بلورهاست. وقتی دما- زمان زیاد شود فرایندهای جانبی مثل اکسید شدن کرومیت لانتانیم و به دنبال آن تبخیر اکسید کروم منتج به ترسیب آن شده است که به صورت فاز اضافی ظاهر شد [۹]. چون در XRD سیستم به صورت تک فازی دیده می شود پیدایش پدیده بالا در حدی است که قابل تشخیص نیست.

ج - رسانایی الکتریکی رسانایی الکتریکی  $\sigma$  بر حسب تابعی از دما برای نمونه های  $La_{1-x}Sr_xCrO_3$  در محدوده ترکیب  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$  و همتهای منگنیتی آن با  $x=0, 0.1$  و فریتی با  $x=0, 0.1$  اندازه گیری شده است. گستره تغییرات دما برای همه نمونه ها از  $25^\circ C$  تا  $1000^\circ C$  بود. تغییرات رسانایی بر حسب تغییرات دما از معادله ای مانند معادله آرنیوس پیروی می کند که به صورت معادله (۱) بیان می شود [۶].

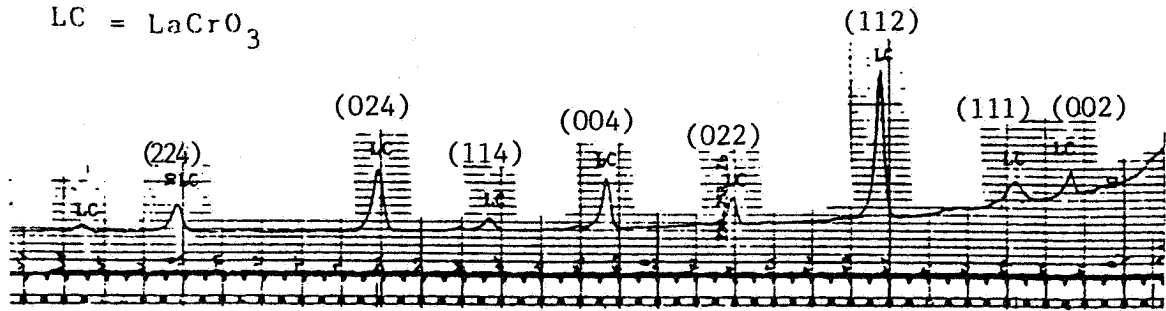
$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-E_a/kT} \quad (1)$$

که در آن  $\sigma_0$  مقداری ثابت و  $E_a$  انرژی فعال سازی است. شکل (۱۰) تغییرات رسانایی الکتریکی (مقیاس لگاریتمی) بر حسب درصد مولی آلاینده را در دماهای  $500^\circ C$  و  $1000^\circ C$  نشان می دهد. ملاحظه می شود که با افزایش درصد آلاینده رسانایی نیز افزایش می یابد. وقتی آلاینده M با دوبرار مثبت در مکان یون با سه بار مثبت

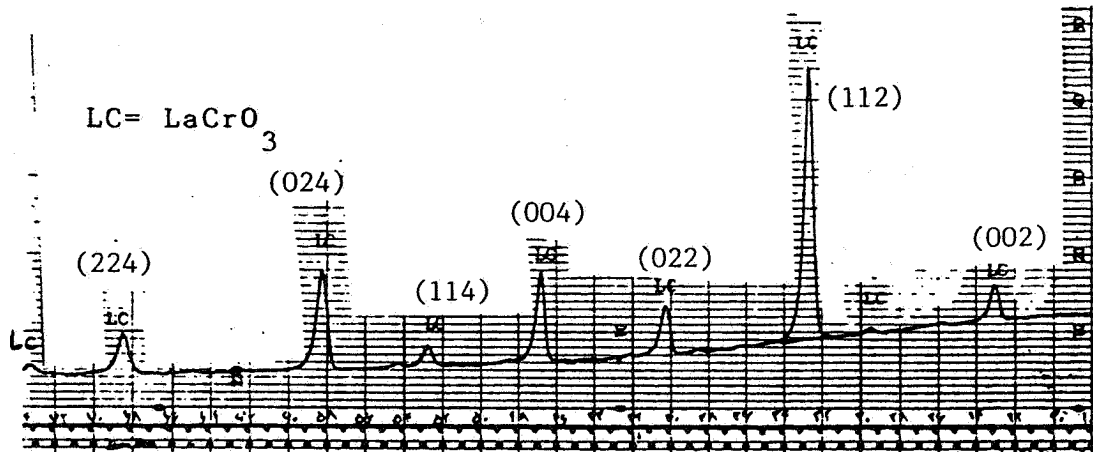
کرد و با مقایسه با کارتهای استاندارد نوع فاز را تشخیص داد. شکل های (۳) تا (۶) طیفهای XRD را در دماهای ذکر شده برای نمونه هایی از  $LaCrO_3$  نشان می دهند. مشاهده می شود که در کلیه شکلها ترکیب مورد نظر به صورت تک فاز تشکیل شده است، اما شدت فاز با افزایش دمای کلوغه نیز افزایش می یابد و نشان می دهد که برای تکمیل کلوغه شدن به دماهای بالاتری نیاز است. همین پدیده برای  $LaMnO_3$  و  $LaFeO_3$  در طیفهای شکل های (۷) و (۸) نشان داده شده اند. منحنیهای شکل (۹) طیف مربوط به افزایش آلاینده Sr با مقادیر درصد مولی متفاوت است. ملاحظه می شود که افزایش آلاینده تغییری در الگوی پراش و به تبع آن در ساختار بلور ایجاد نکرده است و در این دما ساختار اورتورمبیک حفظ شده است. با افزودن آلاینده عمل کلوغه شدن بهبود می یابد و این نتیجه را می توان با محاسبه پارامترهای بلور [۷] و اندازه گیریهای چگالی مربوطه [۸] که در جدول (۱) نشان داده شد، مشاهده کرد.

باقی ماندن سیستم تک فازی با افزودن آلاینده به خوبی نشان می دهد که جایگزینی آلاینده با کاتیون اصلی به نحو مطلوبی صورت گرفته است و کاهش حجم یاخته واحد ناشی از جایگزینی یون کوچکتر آلاینده به جای یون بزرگتر A است. در جدول (۲) درصد چگالی نظری و درصد تخلخل بلور برای ترکیبات ذکر شده حساب شده است [۸] و نشانگر میزان پیشرفت کلوغه شدن و سیر

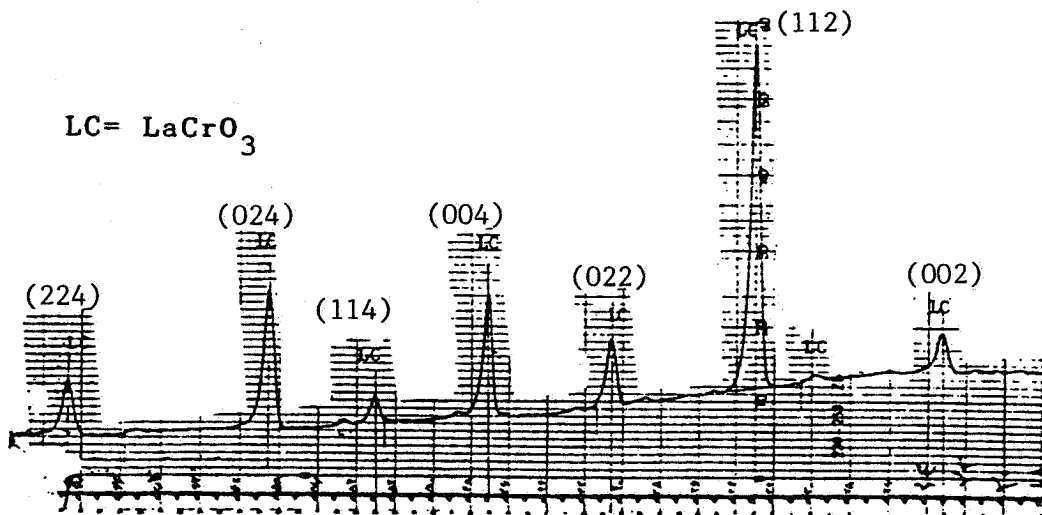
LC =  $\text{LaCrO}_3$



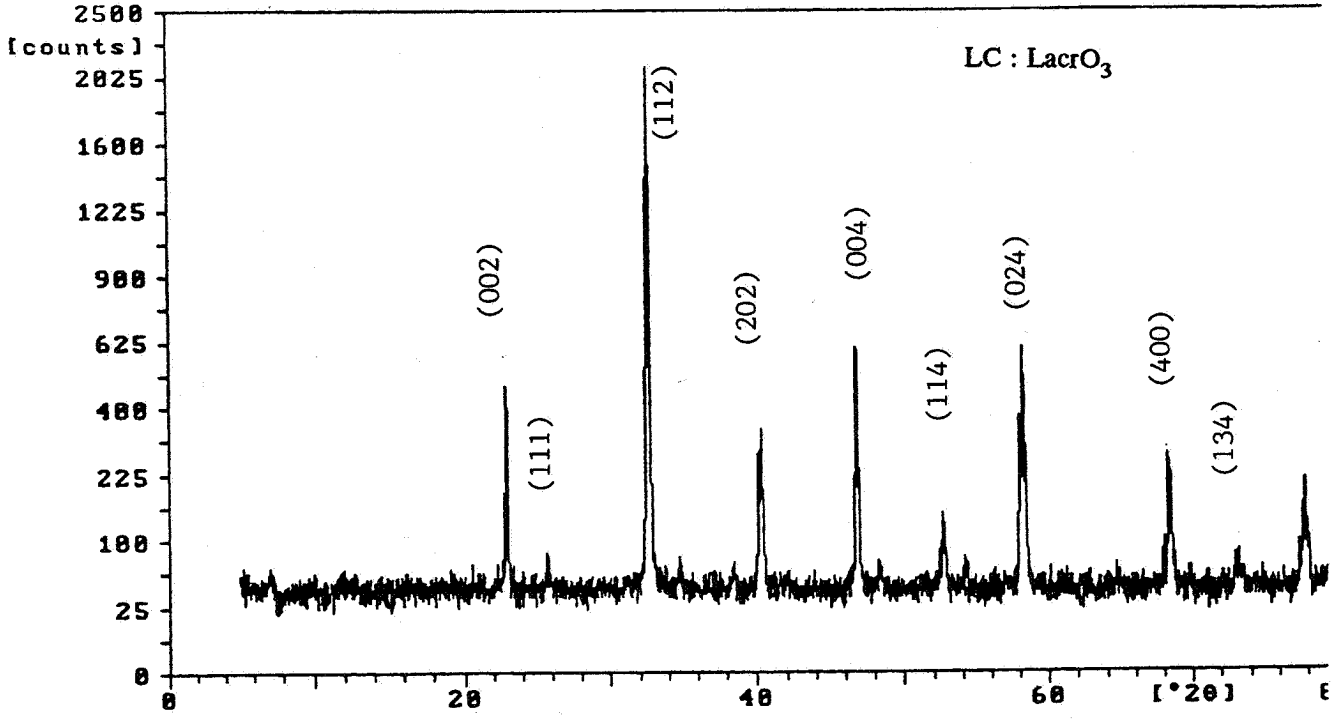
شکل ۳- الگوی پراش پرتو X ترکیب لانتانیوم کرومیت کلوفه شده در دمای 1100°C



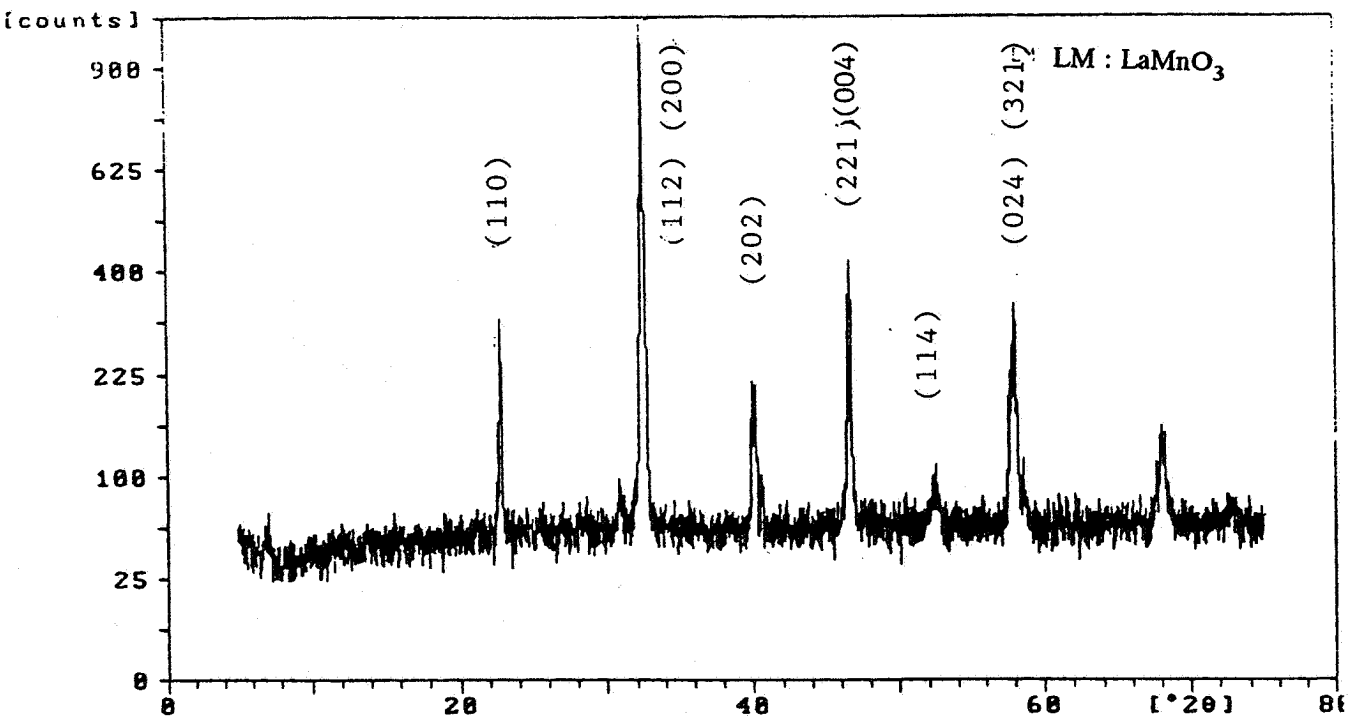
شکل ۴- الگوی پراش پرتو X ترکیب لانتانیوم کرومیت کلوفه شده در دمای 1300°C



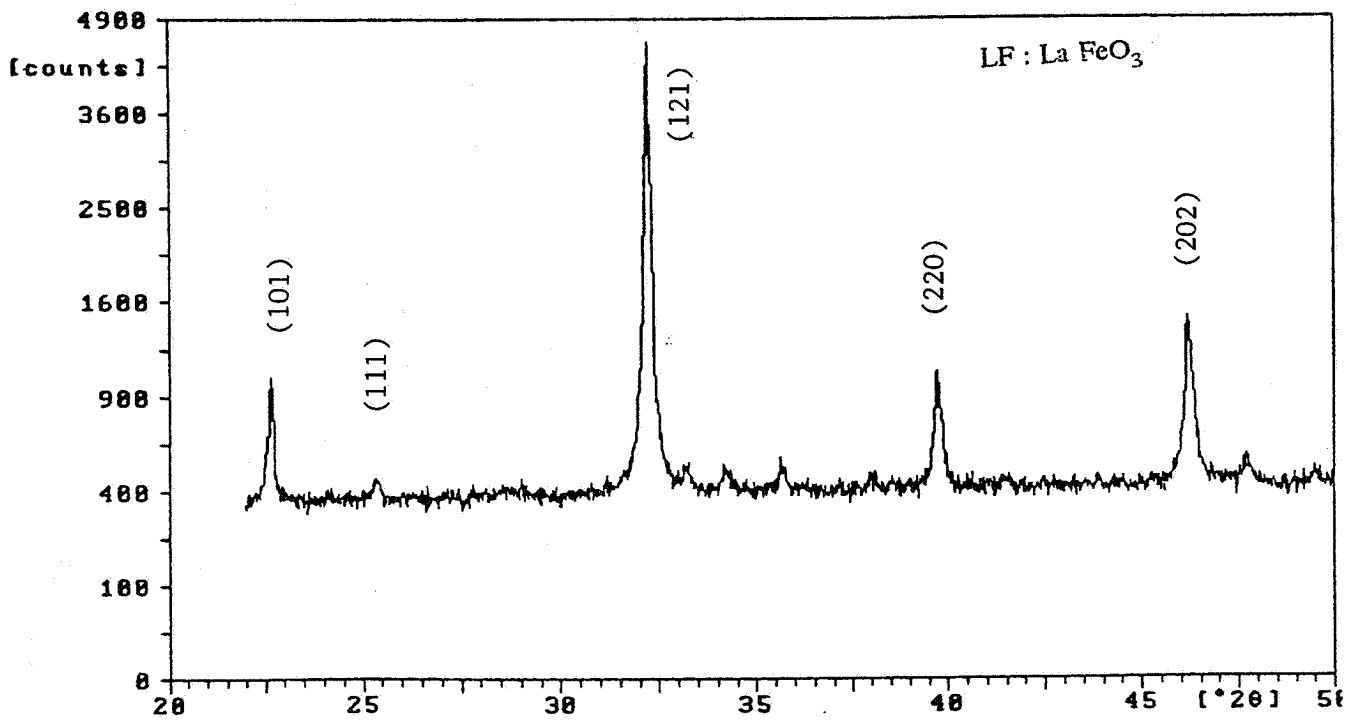
شکل ۵- الگوی پراش پرتو X ترکیب لانتانیوم کرومیت کلوفه شده در دمای 1450°C



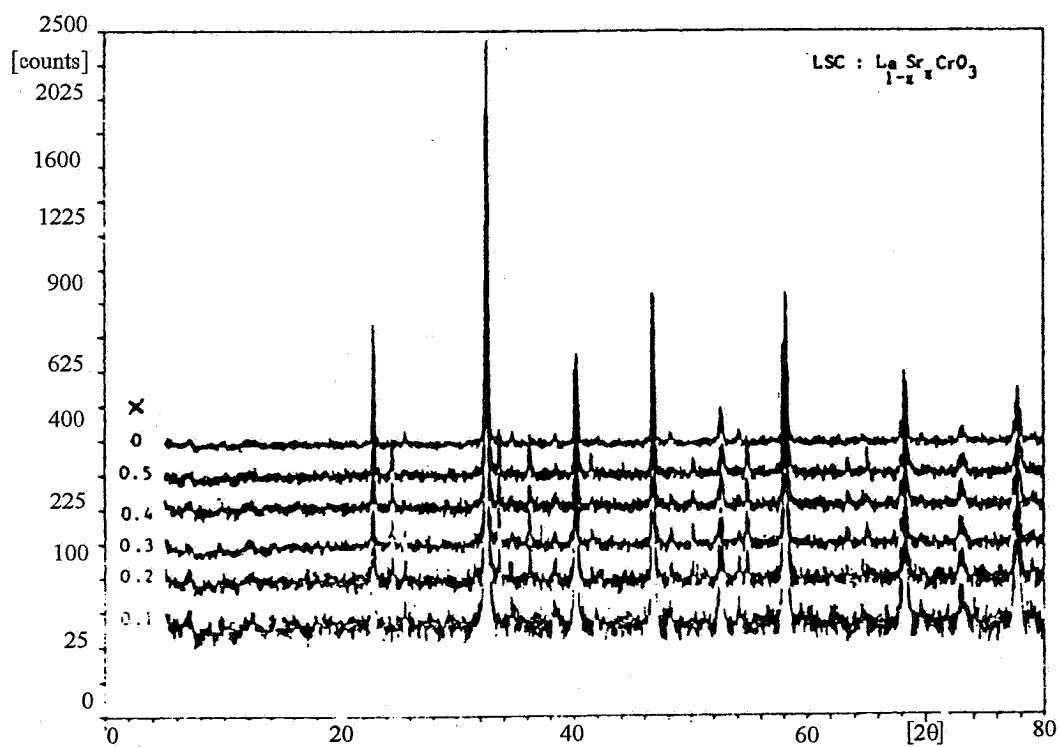
شکل ۶- الگوی پراش پرتو X ترکیب لاتانیم کرومیت کلوفه شده در دمای  $1600^\circ\text{C}$



شکل ۷- الگوی پراش پرتو X ترکیب لاتانیم منگنیت کلوفه شده در دمای  $1600^\circ\text{C}$



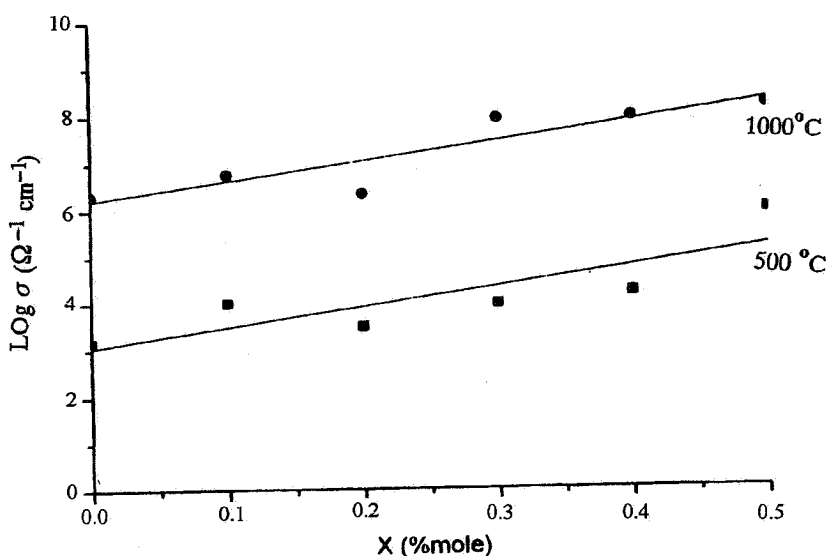
شکل ۸- الگوی پراش پرتو X ترکیب لاتانیوم اورتوفریت کلوفه شده در دمای 1600°C



شکل ۹- الگوی پراش پرتو X ترکیب لاتانیوم کرومیت با مقادیر مختلف آلاینده

جدول ۱- محاسبه پارامترهای شبکه، حجم و چگالی با استفاده از الگوهای پراش پرتو X

شماره نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶
فرمول نمونه	$\text{LaCrO}_2$	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_2$	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_2$	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_2$	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_2$	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CrO}_2$
Angle ( $2\theta$ )	۳۲/۶۳۵ ۴۶/۷۳۵ ۵۸/۲۸۰	۳۲/۵۶۰ ۴۶/۶۷۰ ۵۸/۲۲۰	۳۲/۶۰۵ ۴۶/۷۱۰ ۵۸/۲۶۵	۳۲/۶۰۰ ۴۶/۷۰۵ ۵۸/۲۵۰	۳۲/۶۱۵ ۴۶/۷۲۰ ۵۸/۲۶۵	۳۲/۶۲۰ ۴۶/۷۵۰ ۵۸/۳۲۰
d-value[A]	۲/۷۲۱۶ ۱/۹۴۲۱ ۱/۵۸۱۹	۲/۷۴۷۷ ۱/۹۴۲۶ ۱/۵۸۳۴	۲/۷۴۴۱ ۱/۹۴۳۱ ۱/۵۸۲۲	۲/۷۴۴۵ ۱/۹۴۳۲ ۱/۵۸۲۶	۲/۷۴۳۲ ۱/۹۴۲۷ ۱/۵۸۲۲	۲/۷۴۱۲ ۱/۹۴۱۵ ۱/۵۰۸۴
....	۱۰۰ ۲۸/۷ ۲۶/۹	۱۰۰ ۲۱/۷ ۲۵	۱۰۰ ۲۲/۱ ۲۲/۵	۱۰۰ ۳۰/۷ ۲۴/۶	۱۰۰ ۲۹/۱ ۲۲/۷	۱۰۰ ۳۲/۴ ۲۰/۱
...	۱۱۲ ۰۰۴ ۲۰۴	۱۱۲ ۰۰۴ ۲۰۴	۱۱۲ ۰۰۴ ۲۰۴	۱۱۲ ۰۰۴ ۲۰۴	۱۱۲ ۰۰۴ ۲۰۴	۱۱۲ ۰۰۴ ۲۰۴
پارامترهای شبکه [A]	a b c	۵/۴۵۴ ۵/۴۹۲ ۷/۷۶۸	۵/۲۵۶ ۵/۵۱۷ ۷/۷۷۸	۵/۲۵۵ ۵/۵۱۰ ۷/۷۷۳	۵/۴۵۳ ۵/۵۰۳ ۷/۷۷۱	۵/۲۲۹ ۵/۵۰۱ ۷/۷۶۶
حجم سلول واحد V[A]	۲۲۲/۷	۲۳۴/۱	۲۲۳/۶	۲۲۳/۵	۲۳۳/۲	۲۳۲/۸
چگالی ( $\text{gr/cm}^3$ )	۶/۸۲	۶/۶۴	۶/۵	۶/۳۶	۶/۲۳	۶/۱



شکل ۱۰- تغییرات رسانایی الکتریکی ترکیبات لاتانیم کرومیت حاوی آلاینده استرانسیوم در دماهای ۱۰۰۰°C و ۵۰۰°C



جدول ۲- چگالی، درصد چگالی نظری و درصد تخلخل نمونه‌ها با توجه به دمای کلوغه آنها

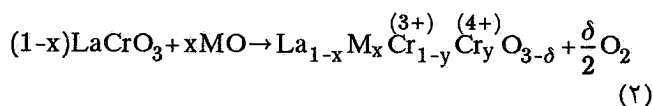
شماره نمونه	فرمول نمونه	دمای زیتتر	چگالی	چگالی نظری	درصد تخلخل
۱	LaCrO <sub>2</sub>	۱۱۰۰	۲/۹۹	%۴۵	%۳۵
۲	LaCrO <sub>2</sub>	۱۳۰۰	۳/۶۹	%۵۵	%۲۸
۳	LaCrO <sub>2</sub>	۱۴۵۰	۳/۹۶	%۵۹	%۲۳/۱
۴	LaCrO <sub>2</sub>	۱۶۰۰	۴/۴۶	%۶۶	%۱۹/۶
۵	La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CrO <sub>2</sub>	۱۶۰۰	۴/۶	%۶۹	%۱۷/۲
۶	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CrO <sub>2</sub>	۱۶۰۰	۴/۷۵	%۷۲	%۱۶/۵
۷	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CrO <sub>2</sub>	۱۶۰۰	۴/۸۱	%۷۵	%۱۴/۴
۸	La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> CrO <sub>2</sub>	۱۶۰۰	۴/۸۹	%۷۸	%۱۳/۳
۹	La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CrO <sub>2</sub>	۱۶۰۰	۴/۸۹	%۸۰	%۱۱/۶
۱۰	LaMnO <sub>2</sub>	۱۶۰۰	۵/۸	%۸۸	%۸/۳
۱۱	La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> MnO <sub>2</sub>	۱۶۰۰	۶	%۹۱	%۷/۸
۱۲	LaFeO <sub>2</sub>	۱۶۰۰	۶/۳	%۹۵	%۶/۱
۱۳	La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> FeO <sub>2</sub>	۱۶۰۰	۶/۵	%۹۸	%۵/۳

افزایش دما و آلاینده‌ها را به راحتی توجیه کرد [۱۱]. افزایش آلاینده تا حد معینی موجب افزایش رسانایی می‌شود و از آن حد به بعد تغییر ابعاد بلور از آزادی عمل آلاینده با توجه به نوع وشعاع آن جلوگیری می‌کند و باعث کاهش رسانایی می‌شود. باید توجه داشت که وقتی درصد آلاینده از یک حد معینی تجاوز کند دیگر به عنوان آلاینده عمل نمی‌کند بلکه به صورت سازنده اصلی است که یون سه ظرفیتی به عنوان آلاینده جایگزین آن می‌شود. علاوه بر موارد ذکر شده عوامل موثر در رسانایی شامل اندازه دانه‌ها، چگالی و ریز ساختار ترکیب در تشکیل مرز بین دانه‌های بلور نیز هست.

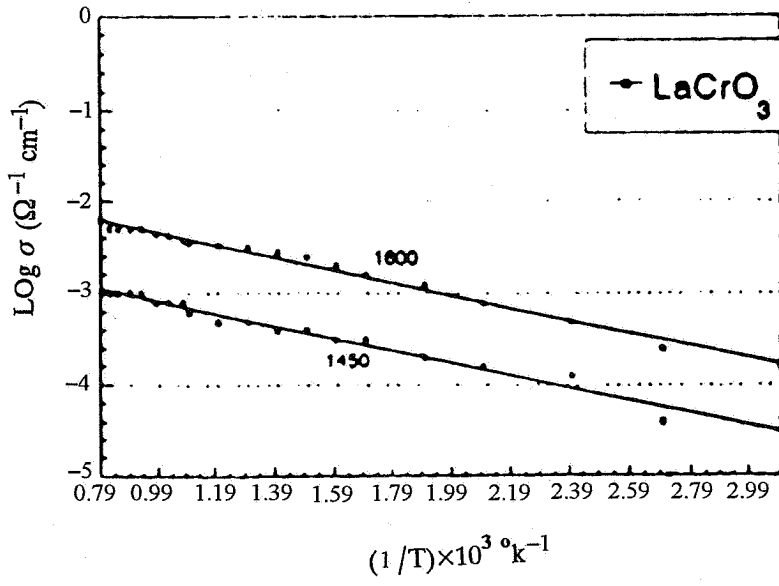
در شکل‌های (۱۲) تا (۱۷) منحنی رسانایی بر حسب  $\frac{1}{T}$  نشان داده شده است که با معادله (۱) سازگار است. مقادیر انرژی فعال سازی در گستره ۰/۱۳ تا ۰/۱۸ الکترون ولت محاسبه شده‌اند.

مشاهده می‌شود که مقدار انرژی فعال سازی برای آلاینده با  $x=0.5$  نسبت به بقیه ترکیب درصدها همان طور که پیش بینی می‌شد کمتر است یعنی با کاهش انرژی فعال سازی ناقلین جریان راحت تر حرکت می‌کنند و موجب بیشتر شدن رسانایی می‌شوند. تغییرات انرژی فعال سازی نسبت به مقدار  $x$  در شکل (۱۸) نشان داده شده است که کاملاً گویای تغییرات ذکر شده است.

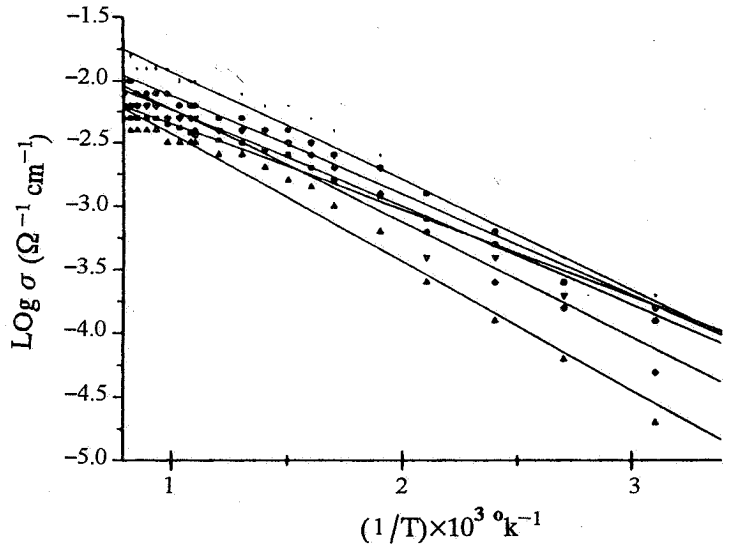
لانتانیم جای گیر، در ترکیب تراکم بار ایجاد می‌شود و تعدادی از یونهای کروم سه بار مثبت طبق معادله (۲) به اتمهای کروم با چهار بار مثبت تبدیل می‌شوند.



اگر در ترکیب تراکم بار به طور کامل صورت گرفته باشد برای  $\delta=0$ ،  $x$  با  $y$  برابر می‌شود [۱۰]. شکل (۱۱) رابطه رسانایی الکتریکی ترکیب لانتانیم کرومیت خالص را بر حسب دمای کلوغه شدن نشان می‌دهد و روند افزایش رسانایی با دما در این مورد و سایر موارد وجود دارد. ترکیب حاوی آلاینده برای مقاصد کاربردی رسانایی در دماهای بالاتر به خصوص برای پیل سوختی که با اکسیدهای جامد کار می‌کند و دمایی حدود 1000°C دارد، مناسبتر خواهد بود. بیشترین رسانایی وقتی پدیدار می‌شود که نسبت مولی آلاینده به ۵۰ درصد برسد. از آنجایی که در دماهای بالا فونونها و پلارونها عامل حرکت در نیمرساناها هستند وجود یونهای کوچکتر با بسامد بیشتر در جانشین یونهای سه ظرفیتی منجر به ایجاد حفره‌های بیشتر می‌شود، می‌توان علت افزایش رسانایی بر حسب



شکل ۱۱- تغییرات رسانایی الکتریکی ترکیب لاتانیوم کرومیت خالص بر حسب دمای کلوغه



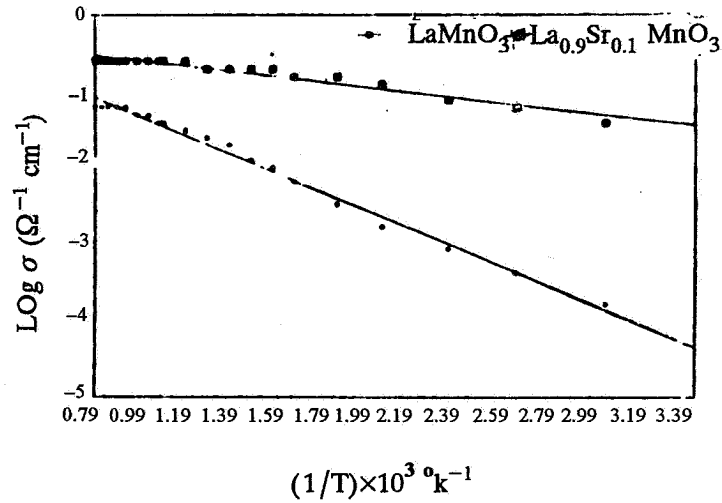
○ La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CrO <sub>3</sub>	△ La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CrO <sub>3</sub>	■ LaCrO <sub>3</sub>
□ La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CrO <sub>3</sub>	◇ La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> CrO <sub>3</sub>	▽ La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CrO <sub>3</sub>

شکل ۱۲- نمودار log σ بر حسب عکس دما برای نمونه‌های La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> با x=0-0.5

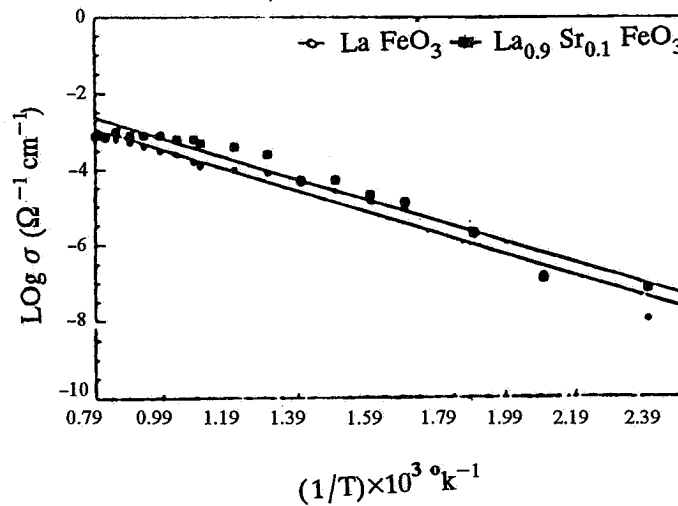
نتایج حاصله را می توان چنین خلاصه کرد:

۳- الگوی پراش پرتو X پروسکیت‌های مورد نظر که با درصد مولی متفاوتی از آلاینده Sr در محل لاتانیوم جایگزین شده‌اند نشان می‌دهد که کلیه ترکیبات LaCrO<sub>3</sub> با آلاینده Sr ساختار اورتورمبیک دارند.

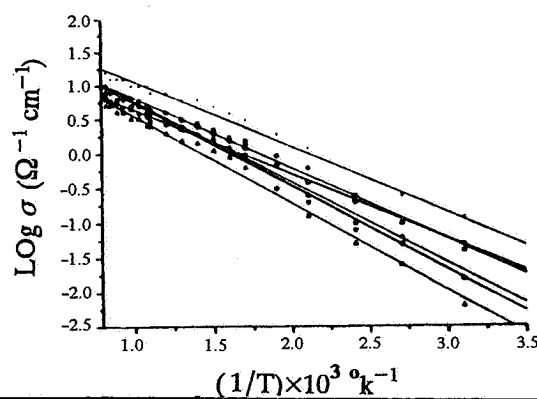
۱- در سنتز ترکیبات پروسکیت به روش سل ژل دانه‌بندی به دست آمده کاملاً ریز و یکنواخت است.  
 ۲- الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های سنتز شده تقریباً یکسان بوده و در کلیه این الگوها نمونه مورد نظر به صورت تک فاز تشکیل



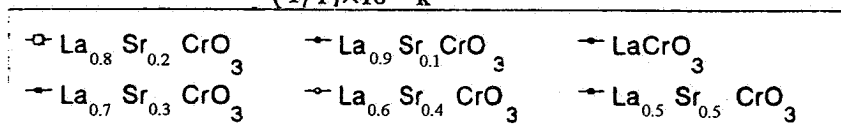
شکل ۱۳- نمودار  $\log \sigma$  بر حسب عکس دما برای نمونه‌های  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  با  $x=0, 0.1$

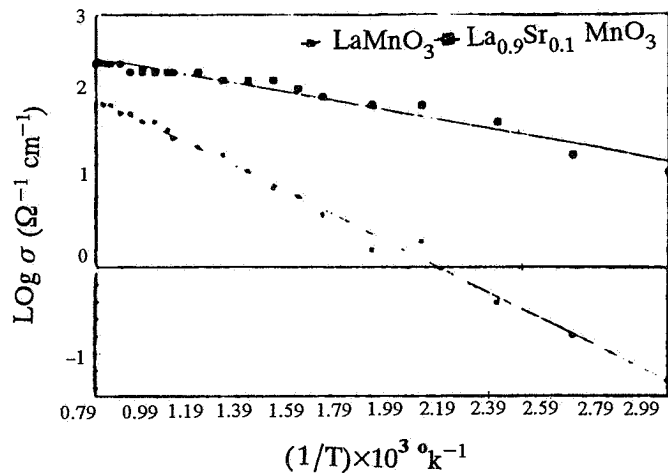


شکل ۱۴- نمودار  $\log \sigma$  بر حسب عکس دما برای نمونه‌های  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  با  $x=0, 0.1$

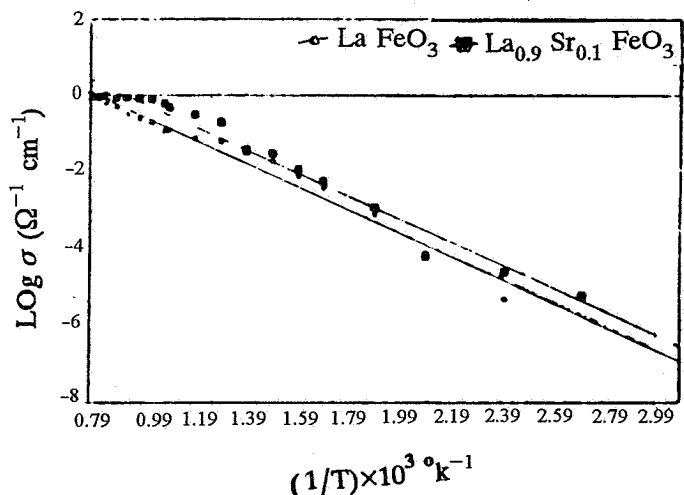


شکل ۱۵- نمودار  $\log \sigma$  بر حسب عکس دما برای نمونه‌های  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  با  $x=0, 0.5$

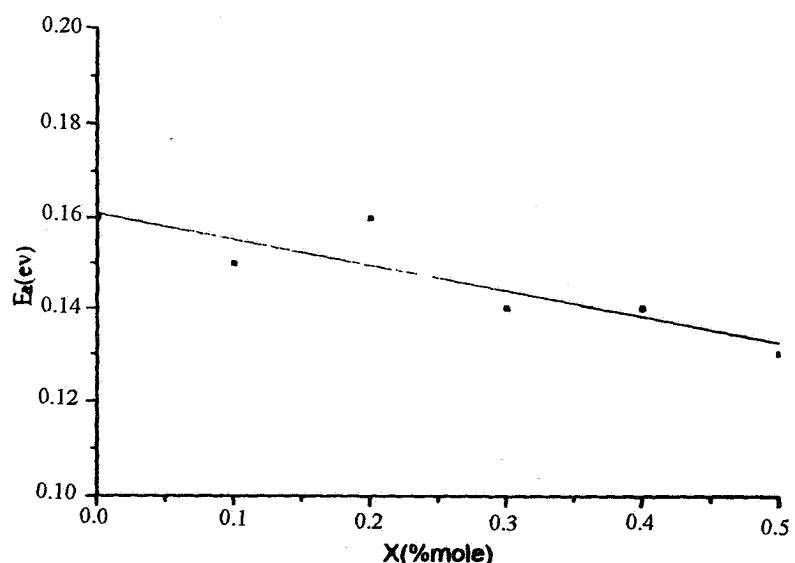




شکل ۱۶- نمودار  $\log \sigma T$  بر حسب عکس دما برای نمونه‌های  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  با  $x=0, 0.1$



شکل ۱۷- نمودار  $\log \sigma T$  بر حسب عکس دما برای نمونه‌های  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  با  $x=0, 0.1$



شکل ۱۸- تغییرات انرژی فعال سازی بر حسب مقدار آلاینده (x)

## قدردانی

در خاتمه از آقای دکتر اکبر تقی پور به خاطر راهنماییهای بی دریغ و ارزنده ایشان و همچنین قبول زحمات و راهنماییهای سودمند و فراهم آوردن تسهیلات در امر این پژوهش صمیمانه تشکر می شود.

۵- نتایج به دست آمده از رسانایی ترکیبات سنتز شده نشان می دهد که رسانایی ترکیب  $\text{LaMnO}_3$  بیشتر از  $\text{LaCrO}_3$  بوده و رسانایی ترکیب  $\text{LaFeO}_3$  نسبت به بقیه کمتر است  
۶- نتایج حاصل از رسانایی ترکیبات  $\text{LaCrO}_3$  حاوی آلایند Sr نشان می دهد که رسانایی ترکیب  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CrO}_3$  نسبت به بقیه ترکیبات بیشتر است.

واژه نامه

## مراجع

### 1. fourpoint probe

1. Gallasso, F. S., *Structure, Properties and Preperation of Perovskite-type*, 1 st ed., pp. 3-7, 122-123, 143, Pergamon Press, 1969.
2. Bloor, D., Brook, R.J., Flemings, M.C., and Mahajan, S., *The Encyclopedia of Advanced Materials*, 1st ed., pp. 3, 1946-1951, Elsevier science Ld, 1994.
3. Koster, W.P., Longer E.L., and et.al., *Ceramic and Glasses, Engineering Materials Handbook*, Vol. 4, pp. 766-770, ASM International, 1990.
4. Muller, U., *Inorganic Structural Chemistry Copyright*, John Wiley and Sons, 1993.
5. Tamara, H., Yoneyama, H., and Matsumoto, Y., *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, ed. Sergio Trasatti., pp. 263-273, Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.
6. Karim, D., and Aldred, T., "Localized Level Hopping Transport In  $\text{La}(\text{Sr})\text{CrO}_3$ ," *Physical Review*, Vol. 20, No. 6, pp. 2255-2263, 1979.
7. Ralls, K. M., Courtney, T. H., and Wulff J., *Introduction to Materials Science and Engineering*, John Willey and Sons, P. 183, 1976.
8. *Annual Book of ASTM Standards*, pp. 305-307, Vol. 1501, 1991.
9. Minh, N.Q., and Takahashi, T., *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, pp. 164-188, Elsevier, 1995.
10. Bansal, K.P., Kamar, S., Das, B. K., and Jain, G. C., "On Some Transport Properties of Strontium-Doped, Lanthanum Chromite Ceramic," *J. Material Science*, Vol. 18, pp. 2095-2100, 1993.
11. Bube, H., *Electronic Properties Of Crystalline Solids*, Academic Press, NewYork, 1974.