

STRUKTURNE I MAGNETNE OSOBINE MEHANOHEMIJSKI SINTETIZOVANOG DVOJNOG PEROVSKITA $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$

Miodrag Mitrić, Vlada Kusigerski, Vojislav Spasojević, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd
Čedomir Jovalekić, Centar za multidisciplinarne studije, Beograd

Sadržaj – Polazna smeša prahova La_2O_3 , Fe_2O_3 i Cr_2O_3 odgovarajućeg stehiometrijskog sastava mehanohemijski je tretirana u planetarnom mlinu u trajanju do 40 časova. Formiranje dvojnog perovskita $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$ mehanohemijskom reakcijom detaljno je praćeno rendgenskom difrakcijom. Koristeći difrakcione podatke izvršeno je, pomoću Rietveldove pune profilne metode, utučnjavanje strukture dobijenog jedinjenja i to u prostornoj grupi P21/n i Pbnm. Koristeći SQUID magnetometar izvršena su magnetna merenja koja su pokazala postojanje feromagnetnog uređenja ispod temperature od 250 K.

1. UVOD

Perovskiti tipa kompleksnih oksida RMeO_3 (R - retka zemlja, Me - prelazni metal, na pr. Mn, Fe, Co i Cr) su predmet obimnih istraživanja koja se vrše u cilju njihove široke primene kao funkcionalnih materijala, kao što su katalizatori, magnetni materijali, senzorski materijali i elektrodni materijali za gorivne ćelije. Osobine ovih materijala pored hemijskog sastava jako zavise od procedure njihove sinteze koja utiče na hemijsku homogenost, veličinu i oblik zrna, mikronaprezanja i različite kristalne defekte. Među mnogim hemijskim metoda koje služe za sintezu ovih keramičkih materijala, mehanohemijska metoda je zbog svoje jednostavnosti i efikasnosti veoma podesna za dobijanje ekstremno reaktivnih nanokristalnih prahova ovih jedinjenja.

Čisti perovskiti LaFeO_3 i LaCrO_3 , koji su sastavne komponente dvojnog perovskita $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$, kristališu u prostornoj grupi Pbnm [1] i poseduju antiferomagnetni G-tip uređenja sa Néel-ovim temperaturama od 750 K i 280 K, respektivno [2]. Od načina kako se međusobno raspoređuju katjoni (Fe i Cr) u dvojnog perovskitu, zavise kako strukturne tako i magnetne osobine ovih materijala. Dobro je poznato da ukoliko se katjoni međusobno rasporede u NaCl strukturnom tipu, dati kristalni sistem može imati ili kubičnu Fm3m ili monokliničnu P21/n prostornu grupu [3]. Ukoliko se katjoni rasporede na slučajan način, dati sistem preferentno kristališe u ortorombičnom perovskitnom strukturnom tipu Pbnm [3]. Izmenske interakcije među magnetnim jonima izrazito su zavisne od katjonskog rasporeda, tako da se za ovo jedinjenje uprkos istoj hemijskoj formuli mogu kao dominantne javiti kako antiferomagnetne tako i feromagnetne interakcije, a samim tim i veoma različito magnetno ponašanje [4].

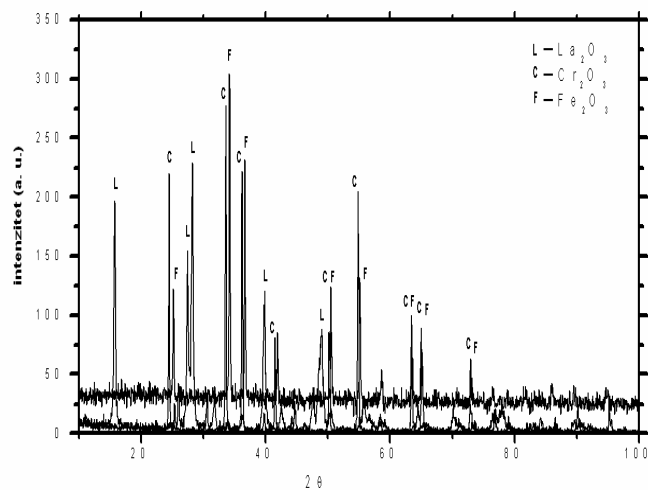
U skorije vreme Ueda i saradnici [5] uspešno su sintetizovali uređenu prevlaku $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$ kao veštačku super matricu slojeva LaFeO_3 / LaCrO_3 (111) koristeći tehniku laserskog nanošenja. Ovaj materijal je pokazao dominantnu feromagnetnu interakciju.

Metodom klasične keramičke tehnologije u atmosferi azota mi smo dobili polikristalni $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$ sa slučajnom katjonskom raspodelom, koji je pokazao dominantnu antiferomagnetnu interakciju [6]. Grupa autora [7] koja je na sličan način sintetizovala $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$ odredila je metodom

neutronske difrakcije antiferomagnetno uređenje dobijene strukture u prostornoj grupi Pbnm.

2. EKSPERIMENT

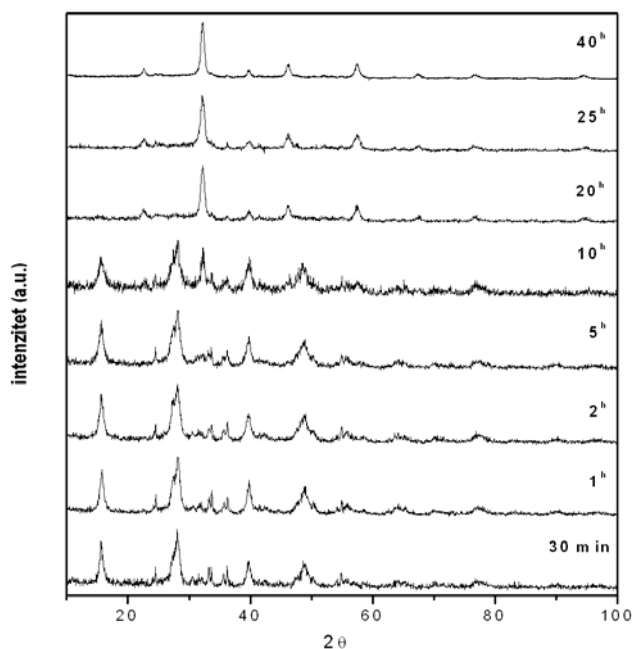
Polazni prahovi La_2O_3 , Fe_2O_3 i Cr_2O_3 su pomešani u ekvimolarnom odnosu i zatim mehanohemijski tretirani u planetarnom mlinu Fritsch Pulverisette 5. U tu svrhu korišćene su posude od cirkonijum oksida unutrašnje zapremine od 500 cm^3 sa kuglama od cirkonijum oksida prečnika 8-10 mm. Težinski odnos kugla i praha je bio 20:1. Mlevenje je vršeno u atmosferi vazduha bez dodatnih aditiva. Ugaona brzina nosećeg diska i posuda bila je 32.3 i 40.3 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ respektivno. Intenzitet mlevenja odgovarao je ubrzanju od 10 g. Proces mlevenja se prekidao posle određenog intervala vremena (30 min, 1h, 2h, 5h, 10h, 20h, 40h) od početka mlevenja da bi se pomoću rendgenske difrakcije pratio proces sinteze polaznih prahova. U tu svrhu je korišćen difraktometar za prah Philips 1050. Posle obavljenog merenja zbog očuvanja polaznog težinskog odnosa kugli i praha (20:1) sav prah je vraćan nazad u posudu i nastavljan je proces mlevenja. Prolazna difrakciona merenja su vršena u intervalu uglova $10^\circ < 2\theta < 100^\circ$ sa korakom od 0.05° i ekspozicijom od 1 s. Dobijeni prah $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$ u cilju utučnjavanja kristalne strukture precizno je izmeren u intervalu uglova $10^\circ < 2\theta < 120^\circ$ sa korakom od 0.02° i ekspozicijom od 14 s.



Sl.1. Difraktogrami polaznih komponenti.

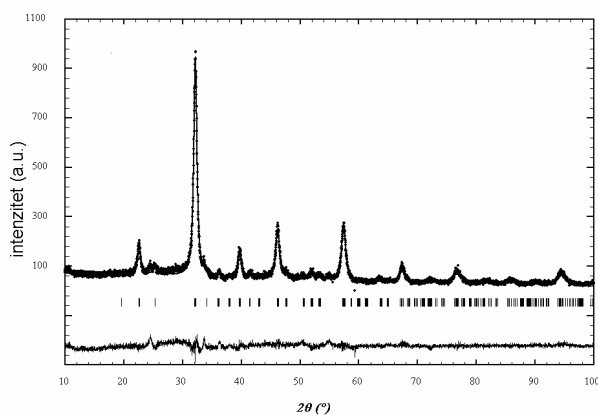
Magnetne osobine dobijenog jedinjenja merene su pomoću SQUID magnetometra MPMS XL-5 proizvođača Quantum Design, u temperaturnom intervalu $2 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$, u primenjenom spoljašnjem polju od 50, 100, 500, 1000, 5000 i 10000 Oe. Merenja su vršena posle hlađenja uzorka u nultom polju (FC), kao i posle hlađenja uzorka u navedenim primenjenim poljima (ZFC). Na temperaturi od 5 K izvršeno je merenje magnetizacije u funkciji jačine spoljašnjeg polja u intervalu +50000 do -50000 Oe.

3. REZULTATI MERENJA



Sl.2. Difraktogrami koji prate proces mehanohemijske sinteze dvojnog perovskita $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$.

Praćenje procesa sinteze rendgenskom difrakcijom od polaznih prahova do konačnog perovskitnog jedinjenja kroz različite etape mlevenja prikazano je na slikama 1, 2 i 3. Dobijeni difraktogrami pokazuju da u periodu mlevenja do 10 h dolazi do širenja pikova usled smanjenja veličine oblasti koherentnog rasejanja (kristalita) i povećanja mikronapreznja. Za vremena mlevenja duža od 10 h dolazi do formiranja novih difrakcionih maksimuma, kao rezultat nastanka nove perovskitne faze. Za uzorak mleven 40 h ne uočava se prisustvo drugih difrakcionih maksimuma osim onih koji pripadaju perovskitnoj fazi, što pokazuje da je dobijen monofazni uzorak.



Sl.3. Eksperimentalni i utaćnjeni difraktogram, sa oznaćenim položajima difrakcionih maksimuma. U donjem delu grafika prikazana je razlika između izračunatog i eksperimentalnog difraktograma.

Tako dobijen uzorak detaljnije je bio podvrgnut rendgenodifrakcionom merenju u cilju dobijanja kvalitetnih podataka, koji su neophodni za precizno utaćnjavanje strukture Rietveldovim punim profilnim metodom. U tu svrhu izabran je programski paket KOALARIET čiji algoritam koristi takozvani fundamentalni parametarski pristup generisanja difrakcionog maksimuma, to jest koji za razliku od ostalih programa zasnovanih na Rietveldovoj metodi difrakcioni maksimum generiše iz instrumentalnih parametara i parametara kristalne gradje (i to na taj način da parametre kristalne gradje u iterativnom postupku direktno utaćnjava). Ovaj program je posebno podesan za materijale sa izraženim parametrima kristalne gradje, a to je upravo slučaj sa materijalima dobijenim mehanohemijskim postupcima.

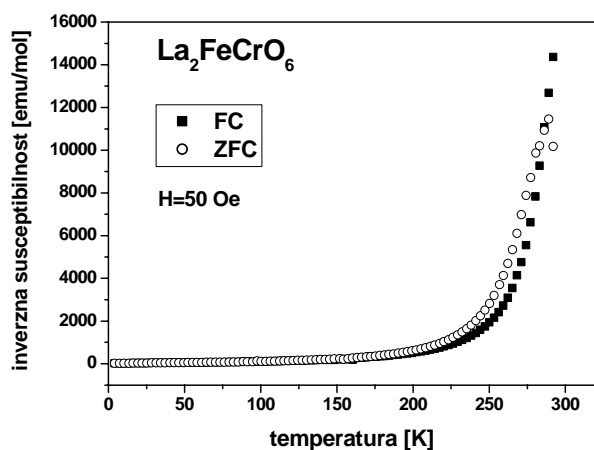
Tabela 1. Osnovne karakteristike i rezultati utaćnjavanja strukture mehanohemijski dobijenog praha $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$.

| DIFRAKCIONI EKSPERIMENT | | | | |
|--|------------|-----------|-----------|----------------------|
| Uređaj: Philips 1050 | | | | |
| Zraćenje : $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ (1.54059Å i 1.54433Å) | | | | |
| Opseg uglova 2θ : 10.00° – 100.00° | | | | |
| Ugaoni korak: 0.02° | | | | |
| Dužina ekspozicije po koraku: 10s | | | | |
| Broj eksperimentalnih taćaka: 4001 | | | | |
| Broj fitujućih parametara: 21 | | | | |
| Broj difrakcionih maksimuma: 250/2 | | | | |
| Prostorna grupa: Pbnm | | | | |
| ATOMSKI PARAMETRI | | | | |
| | x [Å] | y [Å] | z [Å] | B [Å ⁻²] |
| La | 0.5066(8) | 0.5421(6) | 0.25 | 3.08(4) |
| Fe | 0.5 | 0 | 0 | 1.04(6) |
| Cr | 0.5 | 0 | 0 | 5.57(6) |
| O | 0.456(8) | 0.952(6) | 0.25 | 5.5(3) |
| O | 0.133(6) | 0.272(9) | -0.032(4) | 5.5(3) |
| PARAMETRI ĆELIJE | | | | |
| a [Å] | 5.5556(17) | α | 90.00 | |
| b [Å] | 5.5583(35) | β | 90.00 | |
| c [Å] | 7.8516(18) | γ | 90.00 | |
| MIKROSTRUKTURNI PARAMETRI | | | | |
| Velićina kristalita (nm) | | 238.57(3) | | |
| Mikronapreznje (%) | | 0.23(1) | | |
| R-FAKTORI | | | | |
| Bragov R-faktor R_B (%) | | 3.23 | | |
| Profilni R-faktor R_p (%) | | 4.61 | | |
| Faktor dobrote fitovanja Chi | | 0.81 | | |

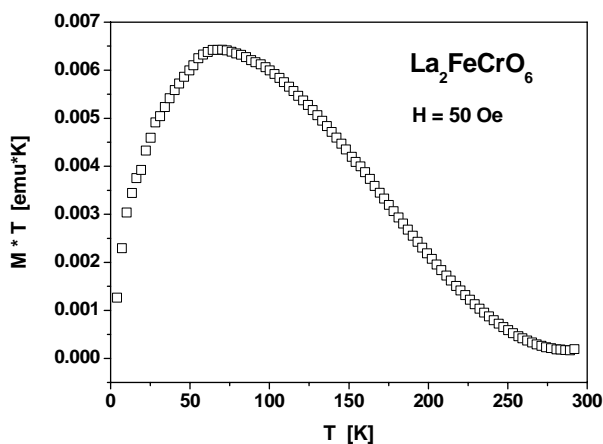
Koristeći difrakcione podatke, strukturu $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$ smo utaćnjavali u dve moguće prostorne grupe: P21/n koja

odgovara strukturi NaCl sa tiltovanim kiseoničnim oktaedrima, kao i Pbnm koja odgovara slučajnoj raspodeli Cr i Fe jona. Analiza R faktora, koji su se pokazali veoma bliskim, daje izvesnu prednost simetričnijoj prostornoj grupi Pbnm iz čega bi se moglo zaključiti da najverovatnije postoji slučajna katjonska raspodela. Međutim, bez detaljnije analize položaja kiseonikovih jona metodom neutronske difrakcije ne može se sa sigurnošću opravdati ovakav zaključak. Najvažniji rezultati utučnjavanja kako strukturnih tako i mikrostrukturnih parametara, prikazani su u tabeli 1. Kvalitet utučnjavanja se vidi iz vrednosti R-faktora i ilustrovan je na slici 3, gde su uporedno prikazani eksperimentalni i izračunati difraktogram, a u dnu grafika i njihova razlika.

Na dobijenom uzorku izvršena su detaljna magnetna merenja čiji su osnovni rezultati prikazani na slikama 4, 5 i 6. Da bi se otklonio efekat okretanja zrna praha u magnetnom polju praškasti uzorak je pomešan sa epoksidnim lepkom koji je očvrstnuo u nultom magnetnom polju. Ovim smo obezbedili slučajnu orijentaciju zrna.



Sl.4. Zavisnost inverzne molske susceptibilnosti polikristalnog La_2FeCrO_6 od temperature.

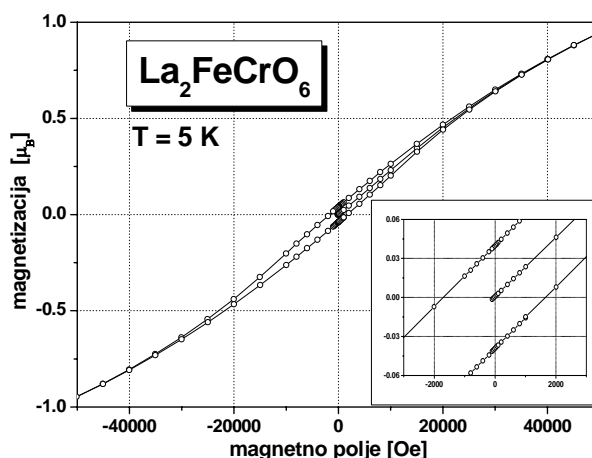


Sl.5. Zavisnost proizvoda magnetizacije i temperature od temperature za polikristalni La_2FeCrO_6 .

Sa slike 4. koja prikazuje zavisnost inverzne magnetne susceptibilnosti od temperature, vidi se da ispod temperature od približno 250 K dolazi do naglog smanjenja nagiba krive

inverzne susceptibilnosti, što odgovara skoku magnetizacije uzorka. Ovo ukazuje na dominantnu feromagnetnu interakciju među magnetnim momentima jona Fe i Cr. Isto ponašanje se može videti i sa slike 5., koja prikazuje zavisnost proizvoda magnetizacije uzorka i temperature u funkciji temperature. Uočava se maksimum krive karakterističan za feromagnetno uređenja magnetnih momenata, sa prelazom u paramagnetnu oblast na približno 250 K koju karakteriše konstantna vrednost proizvoda $M \cdot T$.

Na temperaturi od 5 K izmerena je zavisnost magnetizacije u funkciji spoljašnjeg polja, odnosno histerezisna kriva (slika 6). Izmerena magnetizacija je prikazana po jednom paru Fe i Cr jona u magnetonima bora. Histerezis sa koercitivnom silom od oko 1800 Oe (umetnuti grafik na sl. 6) nedvosmisleno pokazuje dominantno feromagnetno uređenje magnetnih jona. Treba naglasiti da zbog fiksiranih orijentacija zrna uzorka (fiksiranje u epoksidnom lepku) statistički gledano samo se trećina zrna praha tokom merenja histerezisa nalazila u pravcu ose lake magnetizacije u odnosu na primenjeno polje. Ovo znači da izmerena magnetizacija uzorka iznosi približno 1/3 vrednosti magnetizacije odgovarajućeg monokristala duž pravca ose lake magnetizacije.



Sl.6. Histerezisna kriva polikristalnog La_2FeCrO_6 .

4. DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

Dobijeni rezultati utučnjavanja strukture pokazuju da se struktura mehanohemijski dobijenog La_2FeCrO_6 može opisati u ortorombičnoj prostornoj grupi Pbnm sa slučajnom međusobnom prostornom raspodelom jona Fe i Cr. Međutim, činjenica je da se ovaj sistem skoro isto tako uspešno može opisati i u manje simetričnoj monokliničnoj prostornoj grupi P21/n koja je t-podgrupa grupe Pbnm i kod koje međusobni raspored katjona odgovara strukturi NaCl. Ako tome dodamo vrlo bliske vrednosti jonskog faktor rasejanja (usled bliskog rednog broja elemenata) Fe i Cr jona za rendgensko zračenje, te relativno mali jonski faktor rasejanja za kiseonikove jone, teško da bez neutronske difrakcije možemo biti sigurni koja od pomenutih prostornih grupa bolje opisuje dati sistem. Defektna struktura karakteristična za mehanohemijski dobijene uzorke dodatno otežava ovaj problem.

Magnetna merenja nedvosmisleno pokazuju dominantno feromagnetno uređenje, što verovatno govori da magnetni joni nisu međusobno raspoređeni na slučajan način. Međutim, za preciznije određivanje ovog rasporeda potrebna su dodatna merenja metodom neutronske difrakcije uz eventualno određivanje tačne magnetne strukture.

LITERATURA

- [1] A. Wold, W. Croft, "Preparation and properties of the System $\text{LaFe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$ and $\text{LaFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ ", *J. Phys. Chem.* 62 (1959) 447-448.
- [2] A. Belayachi, M. Nogues, J.L. Dormann, M. Taibi, "Magnetic properties of $\text{LaFe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$ perovskites", *Eur. Journ. Sol. Stat. Inorg. Chem.* 33 (1996) 1039-1049.
- [3] M.T. Anderson, K.B. Greenwood, G.A. Taylor, K.R. Poeppelmeier, "B-cation arrangements in double perovskites", *Prog. Solid State Chem.* 22 (1993) 197-235.
- [4] K. Miura, K. Terakura, "Electronic and magnetic properties of $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$: Superexchange interaction for a d^5 - d^3 system", *Phys. Rev. B* 63 (2001) 104402-104406.
- [5] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, "Ferromagnetism in LaFeO_3 - LaCrO_3 superlattices", *Science* 280 (1998) 1064-1066.

- [6] M.N. Mitrić, I.M. Bradarić, Č. Jovalekić, K. Yoshii, B. Antić, V. Kusigerski, "Structural properties of mechanochemically synthesized $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$ ", *The 5th General Conference of the Balcan Physics Union, Book of Abstracts*, Vrnjacka Banja, 2003, p. 112.
- [7] A.K. Azad, A. Møllergaard, S.G. Eriksson, S.A. Ivanov, H. Rundlöf, J. Eriksen, R. Mathieu, P. Svedlindh, "Investigation of structural and magnetic properties in $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$ by neutron powder diffraction and magnetometry", *Experimental report, NFL*, 2001, No. 502.

Abstract – Starting stoichiometric mixture of La_2O_3 , Fe_2O_3 and Cr_2O_3 powders was mechanochemically treated in planetary ball mill up to 40 hours. The formation of $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$ double perovskite during this procedure was monitored by powder X-ray diffraction. The analysis done by the full profile Rietveld method showed that crystal structure of the obtained compound could be refined in both $P2_1/n$ and $Pbnm$ space groups. Magnetic measurements done by the SQUID magnetometer revealed the existence of ferromagnetic ordering below the temperature of 250 K.

CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF MECHANOCHEMICALLY SYNTHESIZED DOUBLE PEROVSKITE $\text{La}_2\text{FeCrO}_6$

Miodrag Mitrić, Vlada Kusigerski, Vojislav Spasojević, Čedomir Jovalekić