

SINTEZA I MAGNETNE OSOBINE NANOČESTIČNIH MANGANITA $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_3$ ($x=0; 0.2$)

Vojislav Spasojević, Vladan Kusigerski, Snežana Bošković, Jovan Blanuša, Miodrag Mitrić, Branko Matović, Dušan Bučevac, *Institut za nuklearne nauke "Vinča", P.P. 522, 11001 Beograd*

Ljiljana Živković, *Elektronski fakultet, Niš*

Sadržaj – Nanočestični manganiti $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{MnO}_3$ i $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_3$ sa srednjim dijametrima čestica 36 nm i 32 nm, respektivno, sintetisani su modifikovanim glicin-nitratnim postupkom. Temperaturna zavisnost DC magnetizacije ovih uzoraka u ZFC i FC režmu pokazuje tipično ponašanje za nanočestične sisteme, kao što je ireverzibilnost ZFC i FC krivih, kao i postojanje temperature blokiranja T_B koja zavisi od jačine primenjenog magnetnog polja H . Merenja u naizmeničnom magnetnom polju (AC merenja) ukazuju na postojanje znatne interakcije između nanočestica. Bulk parnjaci ovih materijala, dobijeni naknadnim sinterovanjem, pokazuju postojanje G-AFM i C-AFM faza, čije se temperature prelaza slažu sa literaturnim podacima. Prisustvo cerijumovog jona i kod nanočestičnih kao i kod bulk uzoraka pojačava njihove magnetne osobine.

1. UVOD

Fizičke osobine manganita tipa perovskita sa opštom formulom $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ intenzivno se proučavaju zadnjih desetak godina zbog sledećih razloga [1-3]: (i) postojanje kolosalne magnetne otpornosti, (ii) veoma bogatih faznih dijagrama, (iii) postojanje unutrašnjih nehomogenosti tj. postojanje konkurentskih faza u obliku "bubbles" (mehurova), klastera ili traka.

Najveći broj publikovanih radova odnosi se na polikristalne ("bulk") materijale, dok je samo mali broj posvećen ovim materijalima u nanočestičnom obliku. Cilj ovog rada je ispitivanje magnetnih osobina nanočestičnog $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ (uzorak S_1) i $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_3$ (uzorak S_2), kao i poredjenje njihovih magnetnih osobina sa odgovarajućim bulk parnjacima.

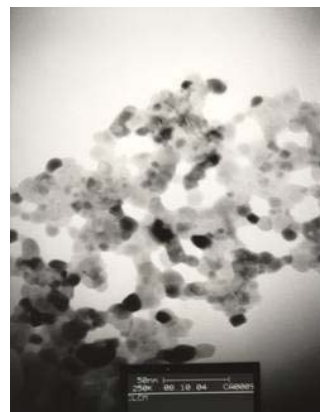
2. EKSPERIMENT

Nanočestični uzorci $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ i $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_3$ su sintetisani modifikovanom glicin-nitratnim metodom [4]. Polazne supstance su bile glicin, metalni acetati (Mn, Ca) i nitrati (Ce, La). Posle rastvaranja u vodi u odgovarajućem odnosu, rastvor je zagrevan na 540°C sve do dekompozicije nitrata. Dobijeni prah je potom grejan na 800°C dva časa. Sastav uzoraka je proveren hemijskom analizom, a njihova kristalna struktura rendgenskom difrakcijom ($20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$) (Bruker D8 Advanced, $\text{CuK}\alpha$ linija). Merenja magnetizacije su vršena na Quantum Design XL-5 SQUID magnetometru u opsegu temperatura $T=2-300$ K, u nekoliko različitih polja od 100 do 10000 Oe. Merenja magnetne susceptibilnosti u naizmeničnom magnetnom polju (AC merenja) su vršena u rasponu frekvenci $0.1 \text{ Hz} \leq \nu \leq 1$ kHz, u temperaturnom regionu koji obuhvata temperature blokiranja (T_B). Posle merenja svi uzorci su žareni na 1140

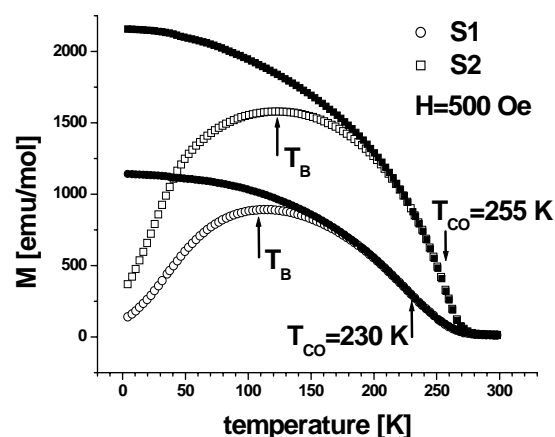
$^\circ\text{C}$ tri dana, posle čega su sva gore spomenuta merenja ponovljena.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Kristalna struktura i za nanočestične i za bulk uzorke je utučjena profilnim Rietveld-ovim metodom u ortorombičnoj grupi Pnma, odakle su dobijeni strukturni i mikrostrukturni parametri. Dobijene srednje vrednosti veličine kristalita za uzorke S_1 i S_2 su bile 36 nm i 32 nm, respektivno. Snimci urađeni na TEM mikroskopu potvrđuju ove veličine nanočestica, Slika 1.



Sl. 1. TEM fotografija uzorka S_2 .

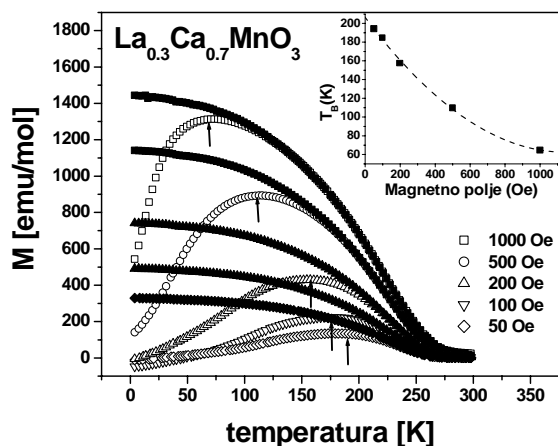


Sl. 2. Temperaturna zavisnost magnetizacije za uzorke S_1 i S_2 . ZFC (prazni simboli), FC (puni simboli).

DC magnetizacija u funkciji temperature za uzorke S_1 i S_2 prikazana je na Sl. 2. Merenja su vršena tako što je uzorak prvo hladjen do 2 K bez spoljašnjeg polja i potom je merenje vršeno u primenjenom magnetnom polju do temperature od 300 K (ZFC grana). Zatim je uzorak hladjen

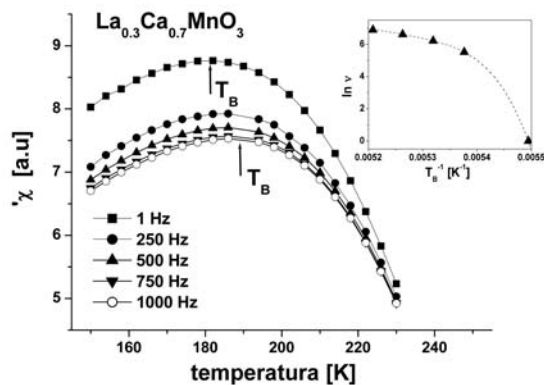
pri uključenom polju do 2 K i merenja su vršena u istom primenjenom polju (FC grana). Razdvajanje ZFC i FC grane na nekoj temperaturi (temperatura ireverzibilnosti T_{ir}), kao i postojanje maksimuma u ZFC grani (temperatura blokiranja T_B magnetnog momenta nanočestice), predstavljaju tipično ponašanje za magnetne nanočestične materijale [1-3]. Magnetizacija oba uzorka naglo opada u regionu 220-270 K, a nalaženjem položaja minimuma izvoda dM/dT određene su temperature od 230 K (S_1) i 255 K (S_2). Prema postojećim faznim dijagramima za $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ [5,6] ove temperature se mogu pripisati tzv. "charge ordering" (CO) faznim prelazima, pa su na slici označene sa T_{CO} . Iz slike se vidi da dopiranje cerijumom dovodi do porasta kako T_{ir} tako i T_{CO} .

Jedan od glavnih indikatora superparamagnetnog ponašanja je i snižavanje temperature blokiranja sa porastom magnetnog polja, što je prikazano na Sl. 3.



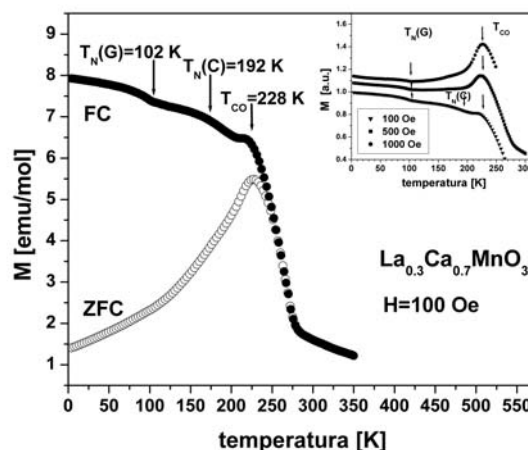
Sl. 3. Zavisnost magnetizacije od temperature za nanočestični $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ pri različitim vrednostima polja. ZFC (prazni simboli) FC (puni simboli). Umetak: Zavisnost T_B od jačine magnetnog polja.

Pojava širokih maksimuma u ZFC grani kao i blagi porast magnetizacije u FC grani sa snižavanjem temperature može biti indicacija interakcije između nanočestica [7], što se najbolje može utvrditi pomoću AC merenja u zavisnosti od frekvence, u okolini temperatura blokiranja. Realni deo AC magnetne susceptibilnosti $\chi'(v,T)$ prikazan je na Sl. 4. Sa slike se uočava zavisnost maksimuma krive $\chi'(T)$ od frekvence, kao i poklapanje krivih iznad T_B . U slučaju neinteragujućih čestica može se primeniti Néel-Arrhenius-ov model [8], koji predviđa linearnu zavisnost $\ln v$ od T_B^{-1} . Dobijeno odstupanje od linearnosti (umetak na Sl. 4) ukazuje na interakciju između čestica. Za procenu veličine te interakcije koriste se parametri $C_1 = \Delta T_B / (T_B \Delta \log v)$ i $C_2 = (T_B - T_0) / T_B$ [7], gde T_B predstavlja srednju vrednost $T_B(v)$, dok ΔT_B predstavlja promenu T_B u merenom opsegu frekvencija. T_0 je karakteristična temperatura u Vogel-Fulcher-ovom zakonu $v = v_0 \exp[-E_a / k_B(T_B - T_0)]$. Parametri v_0 i E_a (aktivaciona energija) su fitujući parametri. Za neinteragujuće superparamagnete $C_1 \sim 10^{-1}$ i $C_2 = 1$, dok je za jako interagujuće sisteme (kao na primer spinska stakla) $C_1 \sim 10^{-3}$ and $C_2 \sim 10^{-2}$. U našem slučaju, pošto su dobijene vrednosti $C_1 \sim 2 \cdot 10^{-2}$ i $C_2 \sim 4 \cdot 10^{-2}$, može se smatrati da postoji značajna interakcija među česticama.



Sl. 4. Realni deo AC susceptibilnosti u okolini temperature blokiranja T_B za nekoliko frekvenci. Umetak: Nelinearnost zavisnosti $\ln v$ od T_B^{-1} ukazuje na postojanje interakcije između nanočestica.

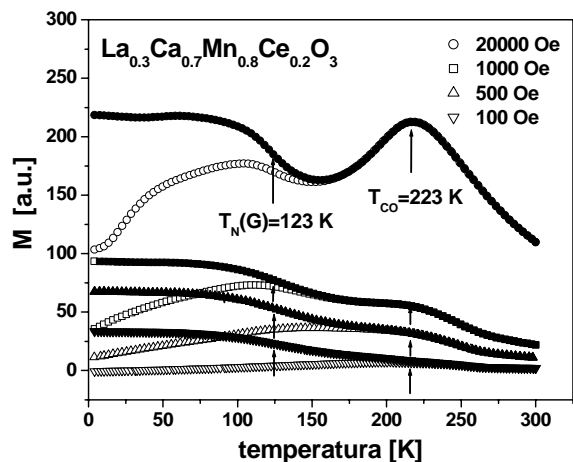
Radi poređenja sa nanočestičnim uzorcima na Sl. 5 je data magnetizacija $M(T)$ sinterovanog $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ (uzorak S_{1C}). Iz slike se vidi da obe grane (ZFC i FC) imaju zajednički maksimum na temperaturi $T_{CO} = 228$ K, koji potiče od prelaza "charge ordering" \rightarrow paramagnetik, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [9]. Iz slike se takođe vidi i stepeničasti oblik FC grane sa dva dodatna fazna prelaza koji se javljaju sa snižavanjem temperature. Prvi je na $T_N(C) \approx 192$ K i može se pripisati prelazu iz izolatorske antiferomagnetne faze C-tipa (C-AFM) u CO fazu [5,6]. Drugi prelaz $T_N(G) \approx 102$ K se pripisuje parcijalnom formiranju ukošene G-AFM strukture što je ustanovljeno difrakcijom neutrona [5]. Umetak na Sl. 5 pokazuje zavisnost krive $M(T)$ od jačine primenjenog magnetnog polja. Uočava se da temperature faznih prelaza $T_N(G)$ i T_{CO} ne zavise od primenjenog polja.



Sl.5. Zavisnost magnetizacije od temperature sinterovanog $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$. Umetak: Zavisnost FC grane od jačine spoljašnjeg magnetnog polja.

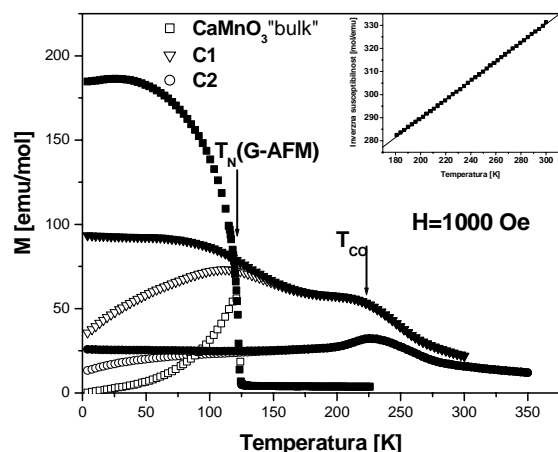
Sinterovani sistem $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{0.8}Ce_{0.2}O_3$ (S_{2C}) pokazuje još komplikovaniju $M(T,H)$ zavisnost, što se može videti na Sl. 6. Iz slike se vidi da su prelazi T_{CO} i $T_N(G)$ skoro nezavisni od primenjenog polja, slično kao kod uzorka S_{1C} , ali su ovde prelazi znatno izraženiji sa povećavanjem magnetnog polja. Nedavno je objavljeno da relativne frakcije

monoklinične C-AFM i ortorombične G-AFM faze kod manganita $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$ zavise od jačine magnetnog polja [10]. Naši podaci sugeriraju da uvođenje cerijuma povećava frakciju G-AFM faze. Međutim, za potpunu potvrdu ovog zaključka bili bi neophodni eksperimenti neutronske difrakcije.



Sl. 6. Magnetizacija uzorka S_2C u funkciji od temperature, za različita primenjena magnetna polja. Prazni simboli (ZFC), puni simboli (FC).

Na kraju, Sl. 7. ilustruje razliku u magnetizaciji između bulk uzoraka CaMnO_3 , $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ (S1C) i $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_3$ (S2C). Nedopirani CaMnO_3 ima fazni prelaz iz G-AFM magnetnog uređenja u paramagnetnu fazu na $T_N(\text{G})=123$ K, što se potpuno slaže sa literaturnim podacima [11]. Velika razlika između ZFC i FC magnetizacije ukazuje na postojanje jake magnetne anizotropije.



Sl.7. Magnetizacija sinterovanih (bulk) uzoraka CaMnO_3 , S1C i S2C u polju od 1000 Oe. Prazni simboli (ZFC), puni simboli (FC). Umetak: Inverzna magnetna susceptibilnost uzorka CaMnO_3 u funkciji temperature.

Iznad T_N magnetna susceptibilnost se može opisati Curie-Weiss-ovim zakonom (umetak na Sl. 7), sa paramagnetnom

temperaturom $\theta_p = -521$ K i efektivnim magnetnim momentom $\mu_{\text{eff}} = 4.4 \mu_B$. Dobijena vrednost μ_{eff} se slaže sa literaturnim podacima $4.24 \mu_B$ [11] i $4.31 \mu_B$ [12], iako su sve te vrednosti iznad očekivane vrednosti od $3.87 \mu_B$ koja važi za magnetni moment prouzrokovan samo spinskim doprinosom. Oba uzorka S_1C i S_2C imaju "charge order" fazni prelaz na skoro istim temperaturama T_{CO} , dok uzorak dopiran cerijumom (S_2C) pokazuje dodatni fazni prelaz na temperaturi T_N (G-AFM). Ovo navodi na zaključak da dopiranje cerijumom favorizuje formiranje antiferomagnetne strukture tipa G-AFM.

4. ZAKLJUČAK

Nanočestični manganiti $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ (S1) i $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_3$ (S2) su sintetisani glicin-nitratnim postupkom pri čemu su ostvarene srednje veličine kristalita od 32 nm i 36 nm, respektivno. Bulk uzorci istog sastava su dobijeni sinterovanjem nanočestičnih uzoraka na 1140 °C u trajanju od tri dana.

DC magnetizacija merena u ZFC i FC režimima na nanočestičnim uzorcima pokazuje tipično ponašanje za nanomagnete, kao što je postojanje temperature ireverzibilnosti T_{ir} i temperature blokiranja u ZFC magnetizaciji. Temperature blokiranja T_B za oba uzorka pokazuju eksponencijalni pad sa porastom magnetnog polja. Uzorci dopirani cerijumom imaju više temperature T_{ir} i T_B . Primećeni magnetni fazni prelazi kod oba uzorka, na različitim temperaturama T_{CO} , pripisuju se faznom prelazu iz faze "charge ordering" u paramagnetnu fazu. AC merenja pokazuju odstupanje od Néel-Arrhenius-ovog modela, što ukazuje na postojanje značajne interakcija između magnetnih nanočestica.

Sinterovani uzorci S_1C i S_2C pokazuju veliko razdvajanje između ZFC i FC magnetizacije, što ukazuje na prisustvo jake magnetne anizotropije. Temperature T_{CO} su niže nego u odgovarajućim nanočestičnim uzorcima. DC magnetizacija ukazuje na postojanje dve antiferomagnetne faze, C-AFM i G-AFM, sa temperaturama faznih prelaza koje su u saglasnosti sa literaturnim faznim dijagramima. Nedopirani bulk CaMnO_3 ima prelaz iz G-AFM faze u paramagnetnu fazu na $T_N(\text{G})=123$ K. Iznad ove temperature magnetna susceptibilnost se može opisati Curie-Weiss-ovim zakonom pri čemu su $\theta_p = -521$ K i $\mu_{\text{eff}} = 4.4 \mu_B$. Obe ove vrednosti su u saglasnosti sa literaturnim podacima.

LITERATURA

- [1] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, "Colossal Magnetoresistant Materials: the Key role of Phase Separation", Physics Reports 344 (2001) 1-153.
- [2] Nanoscale Materials in Chemistry, edited by Kenneth J. Klabunde, Wiley-Interscience, New York 2001, p. 292.
- [3] E. Dagotto, J. Burgu, A. Moreo, "Nanoscale phase separation in colossal magnetoresistance materials: lessons for the cuprates?", Sol. Stat. Commun. 126 (2003) 9-22.
- [4] S. Bošković, B. Z. Matovic, M. D. Vlajić, V. D. Kristić, to be published in Sol. Stat. Ionics.
- [5] D.D. Ling, E. Granado, J.J. Neumeier, J.W. Lynn, D.N. Argyriou, "Inhomogeneous Magnetism in La-doped

CaMnO₃: (I) Phase Separation due to Lattice-coupled Ferromagnetic Interactions", Phys. Rev. B 68 (2003) 134439-134446.

- [6] A. Moreo, S. Yunoki, E. Dagotto, "Phase Separation Scenario for Manganese Oxides and Related Materials", Science 283 (1999) 2034-2040.
- [7] F. Bødker, M.F. Hansen, C. Bender Koch, S. Mørup, "Particle interaction effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles", J. Magn. Magn. Matter. 221 (2000) 32-36.
- [8] J.L. Dorman, D. Fiorani, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D'Orazio, L. Spinu, M. Noguès, H. Kachkachi, J.P. Jolivet, "From pure superparamagnetism to glass collective state in γ -Fe₂O₃ nanoparticle assemblies", J. Magn. Magn. Matter. 203 (1999) 23-27.
- [9] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, "Magnetic phase diagrams of $L_{1-x}A_x$ MnO₃ manganites ($L=Pr,Sm$; $A=Ca,Sr$)", Phys. Rev. B 60 (1999) 12191-12199.
- [10] P.A. Algarabel, J.M. De Teresa, B. Garcia-Landa, L. Morellon, M.R. Ibarra, C. Ritter, R. Mahendiran, A. Maignan, M. Hervieu, C. Martin, B. Raveau, A. Kurbakov, V. Trounov, "Field effect on phase segregation in the electron-doped mixed-valence manganites near a structural instability", Phys. Rev. B 65 (2002) 104437-104441.
- [11] H. Aliaga, M.T. Causa, M. Tovar, A. Butera, B. Alascio, D. Vega, G. Leyva, G. Polla, P. König, "High Temperature Susceptibility in Electron Doped $Ca_{1-x}Y_x$ MnO₃: Double Exchange versus Superexchange", J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) 249-258.
- [12] E. Granado, N.O. Moreno, H. Martinho, A. Garcia, J.A. Sanjurjo, I. Torriani, C. Rettori, J.J. Neumeier, S.B.

Oseroff, "Dramatic changes in the magnetic coupling mechanism for La-doped CaMnO₃", Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 5385-5388.

Abstract – Nanosized mixed valent perovskite manganites Ca_{0.7}La_{0.3}MnO₃ and Ca_{0.7}La_{0.3}Mn_{0.8}Ce_{0.2}O₃ with the average crystallite size of 36 nm and 32 nm, respectively, were synthesized by the modified glycine-nitrate procedure. Their magnetic properties were investigated by M(T) measurements in both ZFC and FC regimes in several applied DC magnetic fields, as well as by AC susceptibility measurements. Obtained magnetization curves display behavior typical for magnetic nanoparticle systems such as irreversibility of ZFC and FC curves, and field dependence of the magnetization maximum in ZFC branches. AC measurements point to the existence of interparticle interactions of considerable strength. Investigation of the magnetic properties of bulk counterparts shows that nanosizing suppresses G-AFM and C-AFM phases that exist in bulk compounds. Phase transition temperatures for these phases as well as for charge ordering transition T_{CO} are in accordance with estimated temperatures found in literature phase diagrams. Presence of cerium ions enhances magnetic properties in both nanosized and bulk samples.

SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF NANOSIZED MANGANITES

La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{1-x}Ce_xO₃ (x=0; 0.2)

Vojislav Spasojević, Vladan Kusigerski, Snežana Bošković,
Jovan Blanuša, Miodrag Mitrić, Branko Matović, Dušan
Bučevac, Ljiljana Živković