

بررسی اثر اندازه ذرات بر خواص ساختاری و مغناطیسی منگنیت $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$

تینا رئوفی، محمدحسین احسانی*، داود ثانوی خشنود

دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

(دریافت مقاله: ۹۴/۱۰/۲۷، نسخه نهایی: ۹۵/۲/۱۴)

چکیده: در این پژوهش، نمونه‌هایی از ترکیب منگنیت $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ با روش سل-ژل و حالت جامد در ابعاد نانو و میکرومتری ساخته شده‌اند. تحلیل ساختاری نمونه‌ها با استفاده از داده‌های بدست آمده از طیف پرتو ایکس (XRD) و نرم‌افزار فول پروف نشان داد که نمونه‌ها در فاز رومبوهدرال با گروه فضایی R-3C بلوری شده‌اند. بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نشان داد که این ماده جزء دسته مواد فرومغناطیس نرم بوده و با کاهش اندازه ذرات، دمای کوری نمونه‌ها به صورت جزئی به دماهای پایین‌تر جابه‌جا می‌شود. محاسبه‌ی گشتاور مغناطیسی موثر نمونه‌ها از طریق مدل کوری-ویس نشان داد که با کاهش اندازه ذرات، گشتاور مغناطیسی نمونه‌ها کاهش می‌یابد. با اندازه‌گیری مغناطش بر حسب میدان، کاهش مغناطش اشباع در اثر کاهش اندازه ذرات مشاهده شد. رفتار مشاهده شده بر اساس مدل مغزه-پوسته توصیف و ضخامت لایه‌ی مرده‌ی مغناطیسی برای نمونه نانومتری برآورد شد.

واژه‌های کلیدی: اثر اندازه ذرات؛ پذیرفتاری مغناطیسی؛ مدل مغزه-پوسته؛ منگنیت $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$

مقدمه

متفاوتی را ایجاد کند. تغییر دمای گذار مغناطیسی و طول پیوند و زاویه‌ی پیوند Mn-O-Mn نیز از اثرها جایگزینی یون-های مغناطیسی یا غیرمغناطیسی در جایگاه Mn است [۶-۱۳]. یکی از موارد دیگر مورد توجه در دهه‌های اخیر، بررسی کاهش اندازه ذرات در مواد مغناطیسی است که با پدیده‌های جدیدی همراه است [۱۴]. ظهور خواص جدید در این دسته مواد که به نانومغناطیس موسوم است ناشی از تفاوت چشمگیر خواص مغناطیسی نمونه‌ها با ابعاد نانومتری یا مزومتری در مقایسه با نمونه‌های ماکرومتری است. در واقع هنگامی که اندازه ذرات از مقیاس میکرومتری به مقیاس مزومتری (۱۰۰-۱۰۰۰ nm) و نانومتری (زیر ۱۰۰ nm) کاهش می‌یابد، ابعاد ذرات با سرشتی‌های فیزیکی نظیر طول یا اندازه‌ی میدان مغناطیسی ماده قابل مقایسه شده و پدیده‌های کوانتومی ظاهر می‌شوند.

منگنیت‌ها دسته‌ای از اکسیدهای منگنز هستند که ساختار پروسکایتی دارند و به خاطر حضور منگنز در این دسته از مواد به این صورت نام گذاری شده‌اند. فرمول عمومی منگنیت‌ها به صورت $A_{1-x}B_xMnO_3$ است که در آن A از عناصر گروه خاکی نادر مانند La، Nd و... و B از دسته عناصر گروه آلکالین-ها مانند Sr، Ca و... یا یون‌های دو ظرفیتی هستند [۱-۴]. یکی از موارد قابل توجه در این حوزه‌ی پژوهشی، جایگزین کردن عناصر مناسب در جایگاه‌های A و B و Mn است [۱-۵]. جایگزین کردن عناصر دیگر در جایگاه A و B و Mn خواص مغناطیسی و الکتریکی این ترکیبات را متأثر می‌کند. به عنوان مثال جایگزینی عناصر در جایگاه A و B می‌تواند در شبکه بلوری و اویچس ایجاد کرده و با متأثر کردن طول پیوند و زاویه‌ی پیوندها، در آن خواص ساختاری الکتریکی و مغناطیسی

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۳۳۱۴۹۸۱، نامبر: ۰۲۳۳۳۶۵۴۰۸۱، پست الکترونیکی: ehsani@semnan.ac.ir

کاهش اندازه‌ی ذرات نیز اثرهای سطحی نظیر شکسته شدن پیوندهای اتمی نظیر پیوند Mn-O-Mn که مسئول برهم کنش تبدالی است، به همراه دارد و تقارن اتمی ماده و آثاری در مرز دانه‌ها را به همراه دارد [۱۵، ۱۶].

یکی دیگر از اثرهای کاهش اندازه‌ی ذرات، افزایش سطح تماس بین ذرات نسبت به دیگر سیستم‌های مغناطیسی است به طوری که این آثار می‌تواند برهم‌کنش بین ذره‌ای را افزایش دهد. از نتایج دیگر کاهش اندازه‌ی ذرات پیدایش، نقایص و عیوب بلوری است که در زمان ساخت ایجاد می‌شوند [۱۶].

رفتار دینامیکی ماده‌ی مغناطیسی که در مقیاس نانومتری نیز با رفتار نمونه‌های ماکروسکوپی در شرایط یکسان متفاوت است، عامل اصلی در ایجاد این تفاوت به افزایش اهمیت افت و خیزهای گرمایی به شرایط کار بر می‌گردد. پدیده‌ی ابر پارامغناطیسی در نانوذرات مغناطیسی در زمانی که انرژی گرمایی از مرتبه‌ی انرژی ناهمسانگرد ذرات باشد یکی از نتایج جالب توجه است [۱۶]. در مواد فرومغناطیسی، نظم مغناطیسی در سطح ذرات تغییر کرده و روی سرشتی‌هایی چون مغناطش و دمای گذار تأثیر می‌گذارد. اثر کاهش اندازه‌ی ذرات به گونه‌ای است که جفت‌شدگی مغناطیسی دستخوش سردرگمی یا آشوب می‌شود. به همین دلیل مغناطش خالص در سطح نانوذرات فرومغناطیس تغییر کرده و لایه‌ی مرده‌ی مغناطیسی شکل می‌گیرد که ضخامت آن به اندازه‌ی دانه‌ها بستگی دارد [۲-۱۴]. در مواد پادفرومغناطیس، این پدیده می‌تواند اثر معکوسی داشته باشد یعنی روی پوسته‌ی مغناطش خالص بوجود می‌آید و از خود خاصیت فرومغناطیس جزئی نشان می‌دهد و چند فازی می‌شود [۱۷].

در نانومگناطیت‌ها به دلیل ایجاد فشار سطحی، روی نانوذرات تغییر ساختار مشاهده می‌شود که ریشه‌ی آن به تغییر در ثابت‌های شبکه و ایجاد تنش‌های داخلی در ساختار ماده بر می‌گردد، مغناطش بر حسب دما در نانو مگناطیت‌ها به علت از بین رفتن نظم بلند برد در اثر کاهش اندازه‌ی ذرات و تبدیل آن به نظم کوتاه برد، دستخوش تغییر می‌شود [۱۴، ۱۸]. برای توجیه این پدیده در نانومگناطیت‌های فرومغناطیس از مدل مغزه-پوسته استفاده می‌شود که بخش‌های داخلی ذره (مغزه) شبیه نمونه‌ی حجمی ماده رفتار می‌کند، در حالی که پوسته به

علت شکسته شدن پیوندهای اتمی و کاهش همسایه‌های اتم‌ها دارای ساختار مغناطیسی متفاوتی است که اصولاً هیچ نظم خاصی ندارد و مغناطش خالص آن صفر خواهد بود که به این لایه، لایه‌ی مرده گفته می‌شود. ضخامت این پوسته به اندازه‌ی ذرات وابسته است و هرچه اندازه ذرات کوچکتر باشد ضخامت این پوسته افزایش می‌یابد که می‌تواند به چند نانومتر نیز برسد [۷، ۱۹].

در این کار پژوهش، به منظور بررسی اثر اندازه‌ی ذرات روی خواص مغناطیسی منگنات $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ ، نمونه‌هایی از این ترکیب با اندازه‌های میکرومتری و نانومتری تهیه شده‌اند. نمونه‌های با ابعاد نانومتری که خاصیت مغناطوگرمایی آنها در کار قبلی مورد بررسی قرار گرفته بودند [۲۰] با روش سل-ژل و نمونه‌های میکرومتری در این کار با روش واکنش حالت جامد ساخته شدند و خواص ساختاری و مغناطیسی آنها برای اولین بار مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

روش تجربی

برای ساخت نمونه‌ها در مقیاس نانومتری از نیترات‌های استرانسیوم، لانتانیوم و منگنز به نسبت درصدهای مناسبی از عناصر مورد نیاز برای ساخت ماده و نیز اسید سیتریک و اتیلن گلیکول به عنوان عامل همبافت‌ساز و پلیمرساز، استفاده شد. محلول حاصل از ترکیب مواد اولیه با آب مقطر، به مدت ۱۴ ساعت روی گرم‌کن و در دمای 100°C گذاشته شد و در ادامه دمای گرم‌کن روی 150°C درجه‌ی سانتیگراد تنظیم گردید که پس از حدود ۱۰ دقیقه احتراق خود بخودی صورت گرفت. پودر بدست آمده از این واکنش آسیاب دستی شد. به منظور دستیابی به خواص بلوری بهتر، فرآیند تفجوشی روی پودر حاصل از فرآیند در 500°C صورت گرفت. مرحله‌ی پخت پودرها در 3°C دمای متفاوت 700 ، 800 و 1100°C درجه سانتی‌گراد انجام گرفت و نمونه‌ها به صورت $\text{S}800$ ، $\text{S}700$ و $\text{S}1100$ نام‌گذاری شدند. برای ساخت نمونه‌ها با ابعاد میکرومتر از کربنات استرانسیوم و اکسیدهای لانتانیوم و منگنز به نسبت درصد عناصر مورد نیاز استفاده شد. به منظور دستیابی به خواص بلوری مناسب، مرحله‌ی تفجوشی در 3°C مرحله مجزا در دماهای 900 ، 1000°C و 1200°C به مدت ۱۶ ساعت انجام گرفت. مرحله پخت پس از تهیه‌ی قرص از پودر در دمای 1400°C به

داد که حجم یاخته واحد با افزایش دمای کلوخه‌سازی افزایش یافته و ثابت‌های شبکه نیز دستخوش اندکی تغییر شده‌اند. در برخی گزارشات وابسته به منگنیت‌های (LSMO) با آرایش ۵۰٪، کاهش اندازه‌ی ذرات ساختار نمونه‌ها و ثابت‌های شبکه را به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر داده است [۲۱]، ولی در این کار به نظر می‌رسد که تغییر قابل ملاحظه‌ای در نوع ساختار ماده رخ نداده است.

میانگین اندازه‌ی دانه‌ها (بلورک‌ها) (D) و کرنش را می‌توان با استفاده از رابطه‌ی ویلیامسون - هال، برآورد کرد، که از معادله‌ی زیر پیروی می‌کند [۲۲، ۲۳]:

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + \varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

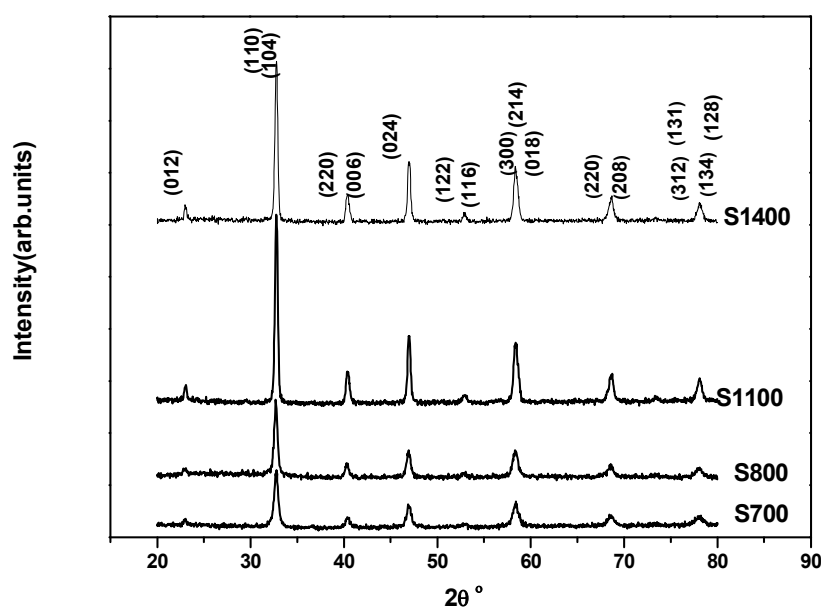
که در آن D اندازه‌ی بلورک‌ها، β پهنای قله‌ی مورد نظر در نیمه بیشینه‌ی (FWHM)، λ طول موج پرتو X (1.5406 \AA)، K ثابت شرر (برابر با ۰.۹)، ε کرنش و θ زاویه‌ی براگ مورد نظر است. در این روش $\beta \cos \theta$ برحسب $\sin \theta$ رسم می‌شود. با رسم بهترین خط گذرنده از مجموعه نقاط منحنی، وابسته به هر نمونه، می‌توان با استفاده از شیب خط و عرض از مبدا آن مقادیر کرنش و اندازه‌ی ذرات را بدست آورد. در شکل ۳ نمودار ویلیامسون-هال برای دو نمونه S۷۰۰ و S۱۴۰۰ رسم و برازش داده شده است.

مدت ۲۴ ساعت انجام گرفت. نمونه‌ی حاصل با کد S۱۴۰۰ نام گذاری شد.

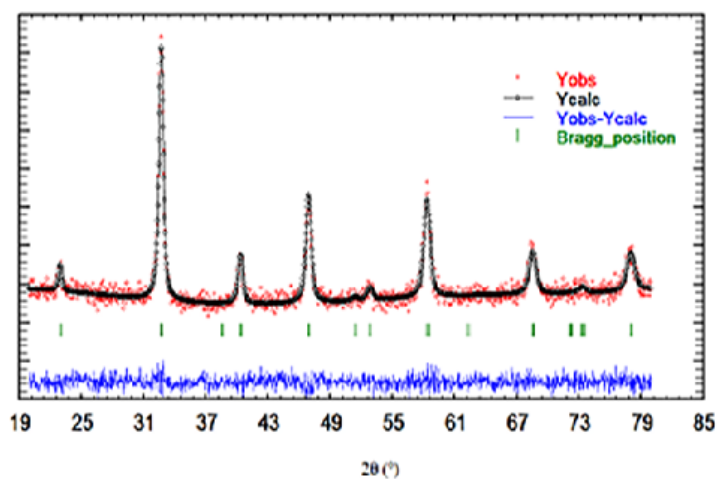
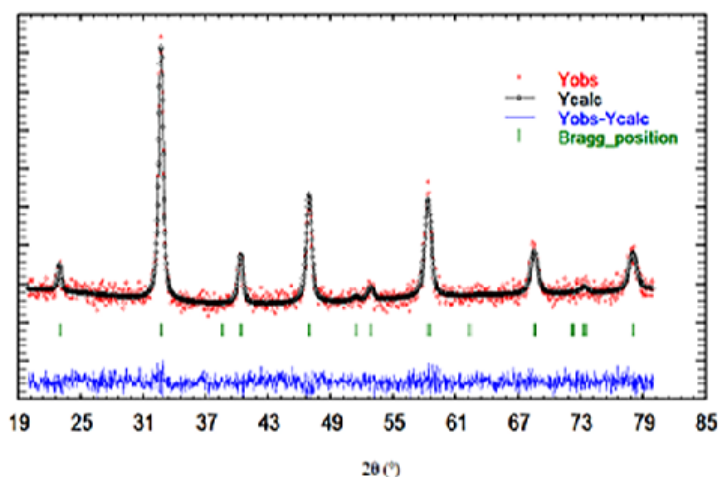
بررسی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با D4-Bruker و فیلتر نیکل و هدف مسی $\text{CuK}\alpha$ با طول موج ۱.۵۴۰۶ انگستروم، تصویربرداری از نمونه‌ها با استفاده از TEM و SEM انجام گرفت. اندازه‌گیری مغناطش وابسته به دما و میدان وابسته به نمونه‌ها با اسکوئید (MPMS) در دانشگاه براک کشور کانادا انجام گرفت.

بحث و بررسی آنالیز ساختاری

طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌های $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSMO) با دمای کلوخه‌سازی متفاوت در شکل ۱ نشان داده شده است. بررسی داده‌های بدست آمده با نرم افزار خطاناپذیر نشان داد که در همه‌ی نمونه‌ها می‌توان محل قله‌های براگ را از ساختار لوزی رخ با گروه فضایی R-3C شاخص گذاری کرد. چنانکه مشاهده می‌شود هیچ ناخالصی در نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود و افزایش دمای کلوخه‌سازی شدت قله را افزایش داده است که این می‌تواند گواهی بر بهبود خواص بلوری و اثر افزایش اندازه‌ی دانه‌ها باشد. نمونه‌ای از تحلیل ریتولد در شکل ۲ (الف و ب) نمایش داده شده و نتایج آن برای همه‌ی نمونه‌ها در جدول ۱ آورد شده‌اند. از مقادیر بدست آمده می‌توان نشان



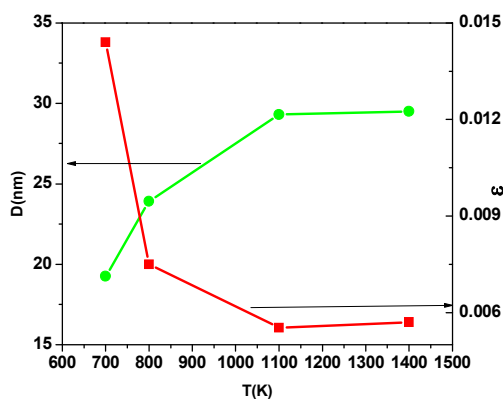
شکل ۱ طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها.



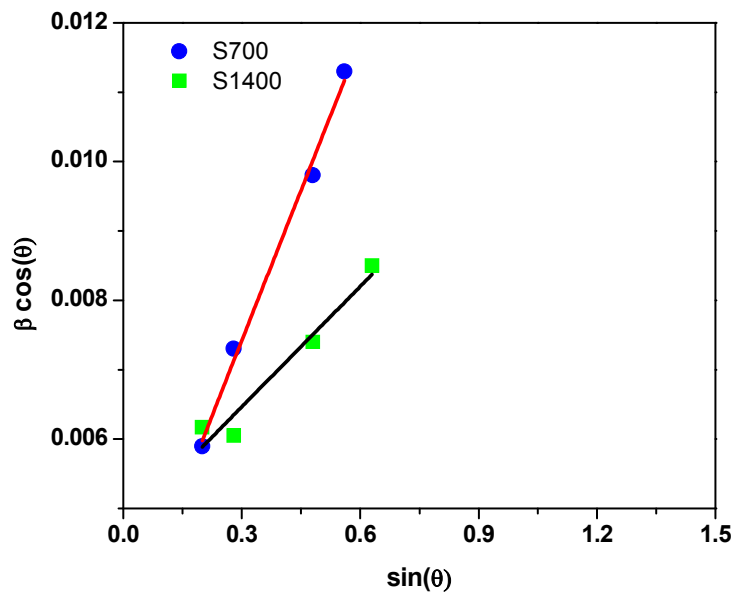
شکل ۲ نمودار ریتولد نمونه‌ها الف) S1100 و ب) S700.

جدول ۱ پارامترهای شبکه، حجم شبکه و اطلاعات ساختاری دیگر بدست آمده از آنالیز داده‌های پراش پرتو X.

ε	D (nm)	FWHM (110)	V (Å ³)	C (Å ²)	a=b (Å ²)	نام نمونه
۰٫۰۱۴۴	۱۹٫۲۵	۰٫۴۷۸	۳۴۸٫۶۵	۱۳٫۴۱۱	۵٫۹۷۴	S۷۰۰
۰٫۰۰۷۵	۲۳٫۹	۰٫۴۲۸۹	۳۴۸٫۸۷	۱۳٫۴۲۰	۵٫۴۷۹	S۸۰۰
۰٫۰۰۵۵	۲۹٫۳	۰٫۳۴۱	۳۴۹٫۴۳۸	۱۳٫۴۲۱	۵٫۴۸۳	S۱۱۰۰
۰٫۰۰۵۷	۲۹٫۵	۰٫۴۰۸	۳۴۸٫۷۷	۱۳٫۴۲۱	۵٫۹۷۱	S۱۴۰۰



شکل ۳ اندازه‌ی میانگین ذرات و کرنش برحسب دمای کلوخه‌سازی نمونه‌ها.



شکل ۴ نمودار ویلیامسون-هال برای نمونه‌های S700 و S1400.

S1400 شش وجهی منظم کاملاً بهم چسبیده مشاهده می‌شود.

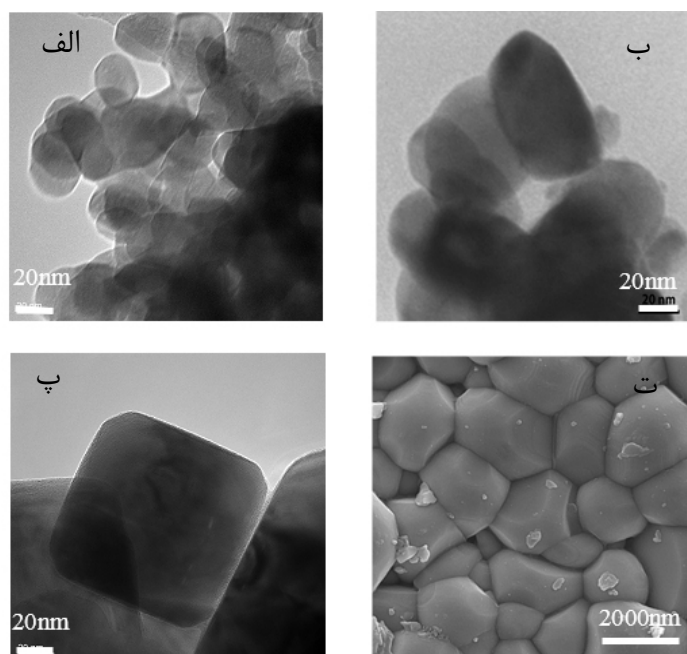
به منظور بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌های ساخته شده، مغناطش بر حسب دما و میدان با استفاده از اسکوئید در دو مد FC و ZFC اندازه‌گیری شدند. شکل ۶ نمودار مغناطش بر حسب دما را در این دو مد نشان می‌دهد. با کاهش دما از K 400، مقدار مغناطش افزایش یافته و در دمایی خاص مقدار آن به بیشینه می‌رسد و سپس با شیب ملایمی کاهش می‌یابد.

اصولاً الگوی مغناطش از رقابت بین سه کمیت انرژی گرمایی، انرژی ناهمسانگردی و انرژی تبدیلی که در ذرات برهم‌کنشی دیده می‌شوند، شکل می‌گیرد. در واقع در مرحله‌ی سرد کردن در مد ZFC سهم انرژی گرمایی کاهش یافته و در دمایی خاص مقدار آن از حد انرژی ناهمسانگردی کمتر خواهد شد. در این زمان مغناطش ذرات در راستای آسان و یا نزدیک به آن یخ می‌زند. اعمال میدان کوچک حین اندازه‌گیری نیز نمی‌تواند برسد پتانسیل غلبه کند تا مغناطش را در راستای خود قرار دهد، لذا مغناطش نمونه ضعیف است. با افزایش دما سهم انرژی گرمایی افزایش یافته و این می‌تواند باعث تحریک مغناطش ذرات شود تا با سد پتانسیل رقابت کند، بنابراین در یک دمای خاص (دمای قفل‌شدگی - دمای یخ‌زدگی T_B) بر آن غلبه کرده و مغناطش ذرات را از حالت یخ زده خارج می‌کند. در این حالت گشتاور مغناطیسی ذرات با میدان هم راستا شده و مغناطش به یک مقدار بیشینه می‌رسد.

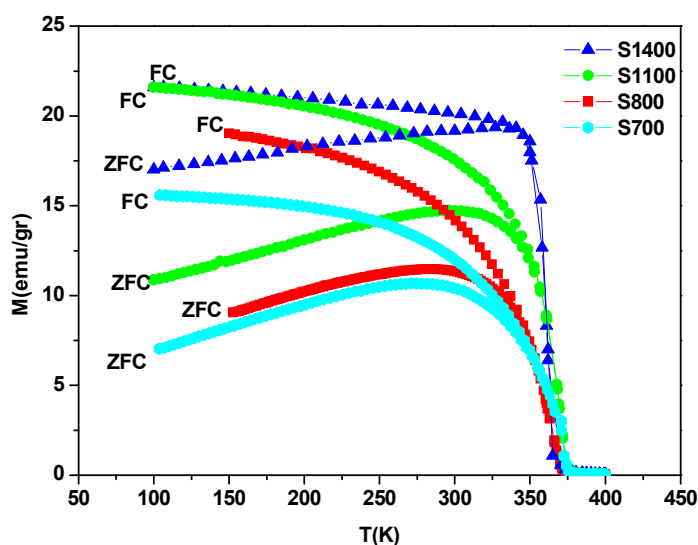
چنانکه در جدول ۱ و شکل ۴ دیده می‌شود، با افزایش دمای پخت اندازه‌ی ذرات افزایش می‌یابد. در شکل ۴، کرنش و اندازه‌ی ذرات نشان داده شده‌اند. بیشینه‌ی مقدار در کرنش برای نمونه S700 است که به علت وابستگی وارون این پارامتر به اندازه‌ی ذرات است.

کاهش تنش داخلی در نمونه‌ها به دلیل بهبود خواص بلوری در اثر افزایش دمای پخت است. انرژی گرمایی در زمان ساخت نمونه‌ها می‌تواند باعث قرارگیری بهتر اتم‌ها در جایگاه‌های خود در ساختار بلوری ماده شود. همچنین نفوذ دانه‌ها و ادغام آن‌ها در یکدیگر و رشد جزایر، از نتایج افزایش انرژی گرمایی در زمان ساخت ماده است. این فرایند می‌تواند کاهش مرز دانه‌ها را به همراه داشته باشد و در نتیجه نقایص بلوری در ماده کاهش می‌یابد [۲۴]. این موضوع می‌تواند به کاهش اندازه‌ی یاخته‌ی یکه منجر شود که نتایج مشاهده شده در شکل ۴ و جدول ۱، این ادعا را تأیید می‌کنند.

ریخت‌شناسی نمونه‌های ساخته شده با استفاده از آنالیز TEM و SEM مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های S700 و S800 و S1100 دارای اندازه‌های نانومتری بوده که حدود 30، 40 و 100 نانومتر برآورد شدند. چنانکه در شکل (الف-ب) 5- دیده می‌شود ذرات نمونه‌های S700 و S800 تقریباً به شکل کروی و یکنواخت بلوری شده‌اند و با افزایش اندازه‌ی ذرات به صورت چند ضلعی منظم‌تری شکل می‌گیرند، در نمونه‌ی



شکل ۵ تصاویر TEM نمونه های الف (S700 و ب) S1100 (ج) S1400 و تصویر SEM مربوط به نمونه د) S1400.



شکل ۶ نمودار مغناطش برحسب دما مربوط به نمونه ها در مدهای FC و ZFC

شدگی یا T_B است که در بحث قبلی توضیح داده شد. نمودار مربوطه در شکل ۷ ترسیم شده است.

همانطوریکه از شکل ۷ مشاهده می شود، دمای قفل شدگی به سمت دماهای پایین تر جابه جا می شود. علت این فرایند را می توان به افزایش نسبت سطح به حجم ذرات در نتیجه ی کاهش اندازه ی ذرات وابسته دانست، به این دلیل که این وابستگی باعث می شود تا مغناطش کل ماده و انرژی ناهمسانگردی کاهش یابد و در نتیجه دمای قفل شدگی به

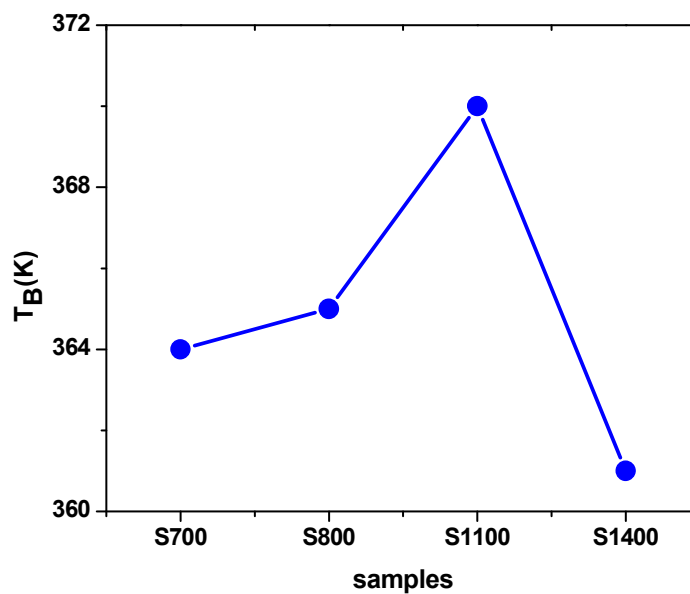
از شکل ۶ پیداست که با کاهش اندازه ی ذرات مقدار مغناطش وابسته به دمای نمونه ها کاهش یافته است که این رخداد را می توان با مدل مغزه - پوسته توجیه کرد. بنابراین مدل مغناطش کل روی پوسته تقریباً صفر است و باعث می شود که سهم مغناطش کل ماده کاهش یابد [۲۵].

با استفاده از منحنی های شکل ۶ می توان دمای قفل شدگی وابسته به نمونه ها را اندازه گیری کرد، بدین ترتیب که قله ی مشاهده شده در اندازه گیری ZFC نشان دهنده ی دمای قفل-

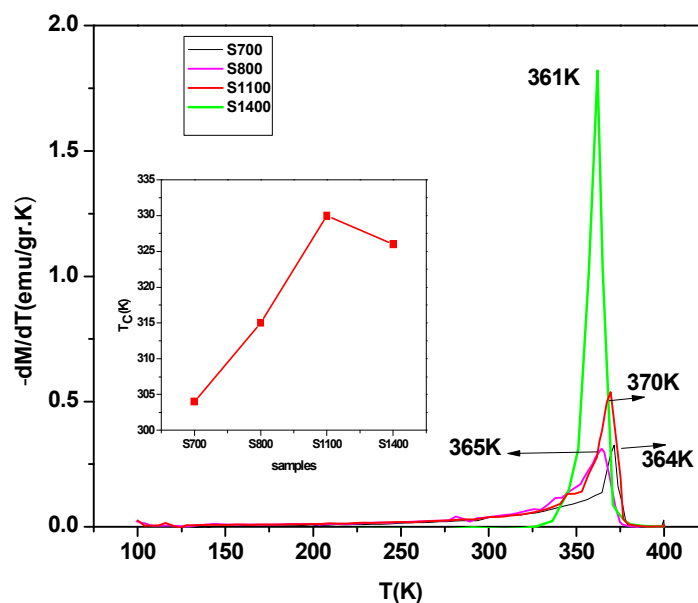
دمای کوری نیز مشابه T_B به سمت دماهای پایین‌تر منتقل می‌شود در بررسی مشابهی که لو و همکارانش روی نانومگناکسیدهای $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ با ابعاد ۸۵nm، ۵۱nm، ۳۲nm انجام داده‌اند، نیز دمای کوری نمونه‌ها را به ترتیب ۳۶۹K، ۳۶۷K، ۳۶۲K گزارش کرده‌اند [۲۶]. نکته جالب این است که دمای کوری نمونه S_{1400} که در مقیاس میکرومتری بلورینه شده است، نسبت به دمای کوری نمونه‌های نانومتری کمتر است و این یک رفتار غیر قابل انتظار است.

سمت دماهای پایین‌تر منتقل شود. در واقع با کاهش انرژی ناهمسانگردی، به انرژی گرمایی کمتری برای چرخش گشتاور مغناطیسی ذرات در راستای میدان نیاز است.

اثر کاهش اندازه‌ی ذرات بر دمای کوری نمونه‌ها نیز که از منحنی منفی مشتق دمایی مغناطش ($-dM/dT$) بدست می‌آید، در شکل (۸) نمایش داده شده است. نمودار داخل شکل (۸) تغییرات دمای کوری را بر حسب اندازه‌ی ذرات نشان می‌دهد. در این شکل مشاهده می‌شود که با کاهش اندازه‌ی ذرات



شکل ۷ نمودار دمای قفل شدگی در نمونه‌ها.



شکل ۸ نمودار منفی مشتق مغناطش بر حسب دما برای نمونه‌ها.

ناحیه پارامغناطیس در شکل ۹ نمایش داده شده است. نتایج این برآزش در جدول ۱ آورده شده‌اند.

در منگنیت LSMO آرایش شده ظرفیت منگنز به صورت $\text{La}^{+3}\text{Sr}^{+2}_x\text{Mn}^{+3}_{1-x}\text{Mn}^{+4}_x\text{O}^{-2}_3$ ظاهر می‌شود. در این ترکیب تنها یون‌های مغناطیسی Mn^{+3} و Mn^{+4} در گشتاور مغناطیسی ماده نقش دارند. مقدار این یون‌ها بستگی به میزان آرایش استرانسیوم دارد. در نمونه‌های $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ با فرض اینکه اسپین یون‌های منگنز با ظرفیت ۳ و ۴ به ترتیب $S_1 = 2$ و $S_2 = 3/2$ هستند، گشتاور مغناطیسی موثر کل را می‌توان با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه کرد:

$$\mu_{tot}^2 = (1-x)\mu_{eff}^2(S_1) + (x)\mu_{eff}^2(S_2) \quad (3)$$

در این رابطه مقدار نظری گشتاور مغناطیسی موثر یون‌های Mn^{+4} و Mn^{+3} به ترتیب از روابط زیر محاسبه می‌شوند:

$$\mu_{eff}^2(\text{Mn}^{+3}) = 2\mu_B^2 \sqrt{2(2+1)} = 4.9\mu_B^2, \quad (4)$$

$$\mu_{eff}^2(\text{Mn}^{+4}) = 2\mu_B^2 \sqrt{3/2(3/3+1)} = 3.87\mu_B^2$$

در این محاسبات مقدار $g=2$ لحاظ شده است. با داشتن این مقادیر مقدار نظری گشتاور مغناطیسی برای ترکیب منگنیت $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ از رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

$$\mu_{eff}^2 = 0.4 * (3.87)^2 \mu_B^2 + 0.6 * (4.97)^2 \mu_B^2 \quad (5)$$

$$\mu_{compound}^{eff} = 4.54 \mu_B$$

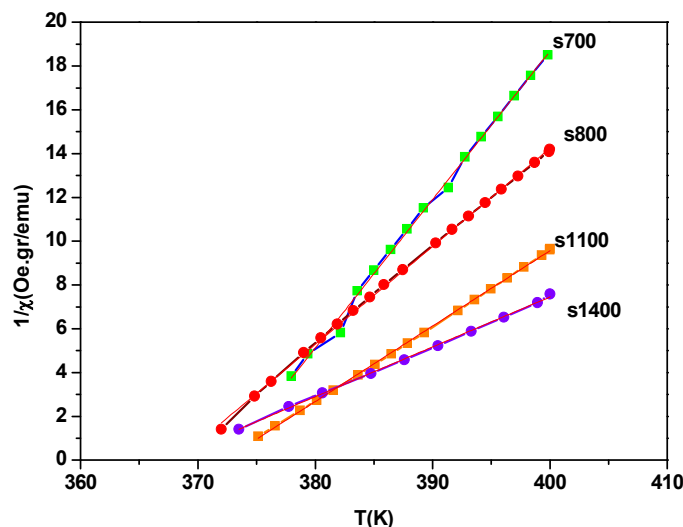
به نظر می‌رسد که دلیل این فرایند بالا بودن دمای پخت این نمونه باشد. بررسی‌های انجام شده روی منگنیت‌ها نشان می‌دهد که در نمونه‌های تهیه شده با دماهای پخت بالاتر، استیوکیومتری اکسیژن بهم ریخته و این می‌تواند در نسبت Mn^{3+} و Mn^{4+} نیز تاثیر گذار باشد [۲۵، ۲۷].

چنانکه در شکل ۶ مشاهده می‌شود مغناطش بر حسب دمای نمونه‌ها در ناحیه‌ی گذار نمونه‌ها، با کاهش اندازه‌ی ذرات دستخوش تغییر شده و شیب افزایشی آن کاهش می‌یابد. در واقع در حالت کپه‌ای این دسته مواد حالت فرومغناطیس بلند برد رخ می‌دهد ولی با کاهش اندازه‌ی ذرات اثرهای ناکامی روی پوسته ذرات باعث می‌شود که اسپین‌ها در حالتی بی نظم شکل بگیرند و در نتیجه نظم مغناطیسی خالص ماده در خوشه‌هایی مغناطیسی بوجود آید و در نتیجه حالت فرومغناطیس بلند برد را از بین می‌برد.

بررسی پذیرفتاری نمونه‌ها در بازه‌ی بالای دمای کوری نشان می‌دهد که نمودار $\chi = M/H$ بر حسب دما از رابطه‌ی کوری - ویس پیروی می‌کند [۲۸]. در رابطه‌ی کوری - ویس مقدار ثابت C به گشتاور مغناطیسی موثر وابسته است.

$$\chi = \frac{C}{T-g} \quad C = \frac{1}{3k_B} \mu_{eff}^2 \quad \text{و} \quad \mu_{eff} = \mu_B g \sqrt{S(S+1)} \quad (2)$$

در این روابط k_B ثابت بولتزمن، S اسپین یون‌های منگنز، μ_{eff} گشتاور مغناطیسی موثر، g ضریب لانده و θ دمای کوری پیش بینی شده است. برآزش داده‌ها با رابطه‌ی کوری- ویس در



شکل ۹ نمودار عکس پذیرفتاری برحسب دما برای نمونه‌های سل-ژل در ۵۰ Oe و نمونه‌ی حالت جامد در ۱۰۰ Oe.

برآورد کرد.

از شکل ۱۱ و معادله‌ی زیر می‌توان برآوردی از لایه‌ی مغناطیسی مرده‌ی ایجاد شده در این نمونه‌ها را بدست آورد [۳۰].

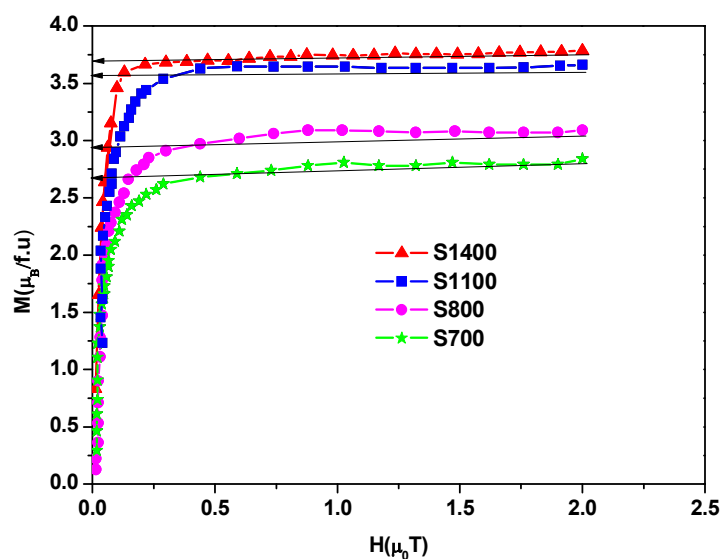
$$\frac{2t}{d} \approx 1 - \left(\frac{M_s(\text{bulk})}{M_s(\text{nano})} \right)^{1/3} \quad (۶)$$

که t و d بنا بر شکل ۱۱ به ترتیب پوسته‌ی غیر مغناطیسی و اندازه‌ی ذره است. با اندازه‌گیری مغناطش بر حسب دما برای نمونه‌ها در دمای بسیار پایین 20K می‌توان مغناطش اشباع را محاسبه کرد. شکل ۱۰، مغناطش بر حسب میدان برای نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با گذاشتن عدد مغناطش اشباع در معادله‌ی اخیر برای نمونه $S1400$ یا $S1100$ که بسیار بهم نزدیکند، می‌توان ضخامت پوسته‌ی مرده‌ی مغناطیسی نمونه‌های نانومتری $S800$ و $S700$ را برآورد کرد که حدود 0.6nm و 1nm هستند، این مقدار به دست آمده در با نمونه‌های گزارش شده از منگنیت‌ها همخوانی دارد [۳۱،۳۰].

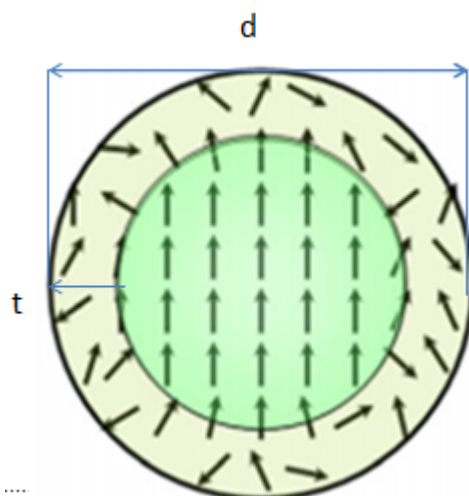
با کاهش اندازه‌ی ذرات سهم مغناطش پوسته در مغناطش کل وابسته به ماده که از دو سهم مغناطش مغزه و مغناطش پوسته تشکیل شده است افزایش یافته، بنابراین مقدار ضخامت لایه‌ی مرده افزایش می‌یابد. سهم مغناطش پوسته تقریباً صفر است، بنابراین مغناطش اشباع، مغناطش کل و گشتاور مغناطیسی موثر ماده با ابعاد ذرات کوچکتر کاهش می‌یابد.

چنانکه جدول ۲ ملاحظه می‌شود، مقدار تجربی به دست آمده از برازش داده‌ها با رابطه‌ی کوری-ویس برای نمونه $S1100$ با اندازه ذرات 100 نانومتر به این مقدار ($4.54\mu_B$) نزدیک بوده و مقدار گشتاور مغناطیسی به دست آمده برای نمونه‌های با اندازه‌ی دانه‌های کوچکتر از مقدار نظری کمتر است. این کاهش را می‌توان با مدل مغزه-پوسته توجیه کرد که بنابراین مدل، مقدار گشتاور مغناطیسی پوسته به دلیل بهم ریختن نظم اسپین‌ها، تقریباً صفر شده است و این باعث می‌شود که سهم خالص گشتاور مغناطیسی ماده کاهش یابد. مقدار گشتاور مغناطیسی موثر در نمونه‌ی $S1400$ از مقدار نظری بیش‌تر است. به نظر می‌رسد که بهم ریختن عنصرسنجی این ماده که در دمای بالا ساخته شده است و رفتار غیر معمول دمای گذار کوری آن نیز در بخش قبل اشاره شد می‌تواند توجیه خوبی برای این افزایش باشد. گزارش مشابهی در مورد افزایش گشتاور مغناطیسی نسبت به گشتاور مغناطیسی نظری برای نمونه $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ که توسط تانگ و همکاران نیز اشاره شده است [۲۹].

چنانکه از شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، مغناطش تمام نمونه‌ها با اعمال میدان بسیار کوچک به شدت افزایش یافته است و سپس اشباع می‌شود. این خاصیت مربوط به مواد مغناطیسی نرم است. از روی این نمودار می‌توان مغناطش اشباع نمونه‌ها را



شکل ۱۰ نمودار مغناطش نمونه‌ها بر حسب میدان در دمای 20K .



شکل ۱۱ نمایی ساده از نانو ذره‌ی مغناطیسی با اندازه d که شامل دو بخش مغزه و پوسته به ضخامت t است.

برداشت

نانوذرات با اندازه‌های مختلف و نمونه‌ای کپه‌ای از منگنیت $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ با روش‌های سل-ژل و حالت جامد به ترتیب ساخته شده‌اند. نتایج آنالیز ریتولد و الگوی پراش پرتو ایکس ساختار رومیوهدرال با گروه فضایی (R-3C) را برای تمام نمونه‌ها نشان می‌دهند. بررسی‌های کرنش در نمونه‌ها وابستگی به اندازه‌ی ذرات را نشان می‌دهد. بررسی‌های ریخت‌شناسی سطح نشان داد که نمونه‌های با اندازه ذرات در مقیاس میکرومتری به صورت شش‌وجهی بلورینه می‌شوند. بررسی مغناطیسی نمونه‌ها، نشان داد که کمیت‌های مغناطیسی نظیر مغناطش اشباع، دمای قفل شدگی، دمای گذار با کاهش اندازه-ی ذرات کاهش می‌یابد. این وابستگی کاهش درجه‌ی نظم مغناطیسی در مواد را با کاهش اندازه‌ی ذرات نشان می‌دهد. همچنین برای نمونه‌ی با اندازه‌ی ذرات ۳۰ nm پوسته‌ی غیر مغناطیسی در حدود ۱ nm برآورد شد.

مراجع

- [1] Tokyra Y., "Colossal magnetoresistive oxide", Department of Applied Physics University of Tokyo Japan (1999).
- [2] Sujoy R., Lgor D., Dossah D. E., "Size induced variation in structural and magnetic properties of double exchange $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ nano-

ferromagnet", Journal of Applied. Physics 96 (2004) 1202-1208.

[3] Ehsani M. H., Kameli P., Razavi F. S., Ghazi M. E., "Influence of Sm-doping on the structural, magnetic, and electrical properties of $\text{La}_{0.8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.45$) manganites", Journal of Alloys Compound 576 (2013) 406-414.

[4] Nedelko N., Lewinska S., Pashchenko A., "Magnetic properties and magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ manganites", Journal of Alloys. Compound. 640 (2015) 433-439.

[5] Zheng G. H., Sun X. B., "Structure ,magnetic , and transport properties of the Co-doped manganites $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 0.25$) ", Journal of Solid State Communication 137 (2006) 326-331.

[6] Tang W., Lu W. J., "Size-induced change of structural, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ ", Journal of Physica B 405 (2010) 2733-2741.

[7] Curiale J., Granada M., Troiani H. E., "Magnetic and layer in ferromagnetic nanoparticles", Journal of Applied. Physics Letters 95 (2009) 043106-1 – 043106-3.

[8] Wang J., Monivannan A., Wu N., "Sol-gel derived $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ nanoparticles, nanotubes, nanowires and thin films", Journal of Thin solid films 517 (2008) 582-587.

- nanoparticles*", Journal of Applied Physics 114 (2013) 223907-1 – 223907-9.
- [20] Sarkar T., Ghosh B., Raychaudhuri A. K., "Crystal structure and physical properties of half-doped manganite nanocrystales of less than 100-nm size", Journal of Physical Review B 77 (2008) 235112.
- [21] Muthuselvam I. P., Bhowmik R. N., "Grain size dependent magnetization, electrical resistivity and magnetoresistance in mechanically milled $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ ", Journal of Alloys and Compound, 511 (2012) 22-30.
- [22] Ramakrishna P.V., Murthy D.B.R.K., Sastry D.L., Samatha K., "Synthesis, structural and luminescence properties of Mn doped ZnO/Zn_2SiO_4 composite micropospher", Spectrochimico Acta Part A: Molecular and Bimolecular Spectroscopy, 129 (2014) 274-279.
- [23] Mokoma P.P., Gohain M., Bezuidenhout B.C.B., Swart H.C., Ntwaeaborwa O.M., "Luminescent properties and particle morphology of $Ca_3(Po_4)_2: Gd^{3+}, Pr^{3+}$ phosphor powder prepared by microwave assisted synthesis", Journal of Luminescence 155 (2014) 288-292.
- [24] Venkataiah G., Krishna D. C., "Effect of sintering temperature on electrical transport properties of $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ ", Journal of Physica 357(2005) 370-379.
- [25] Lu W. J., Luo X., Hao C. Y., Song W H., "Magnetocaloric effect and Griffiths-like phase in $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ nanoparticles", Journal of Applied Physics 104 (2008) 113908-1 – 113908-5.
- [26] Shaobo X. I., Wenjian L. u., "Magnetic properties and magnetocaloric effect of $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ nanoparticles tuned by particle size", Journal of Applied Physics 111 (2012) 063922-1 – 063922-9.
- [27] Manh D. H., Phong P. T., "Size effects and interaction in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ nanoparticles", Journal of Alloys and Compound 509 (2011) 1373-1377.
- [28] Coey J M., Magn.Mag.Mat.Combridge University Press (2010) P:77.
- [9] Manh D. H., Phong P. T., "Size effects and interactions in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ nanoparticles", Journal of Alloys. Compound 509 (2011) 1373-1377.
- [10] Mazaheri M., Akhavan M., "Perpetration and characterization of nano-polycrystalline lanthanum-based manganite $La_{1-y}K_yCa_{0.3}MnO_3$ ", Journal of Physica B 405 (2010) 72-76.
- [11] Ritter C., Mahendiran R., Ibarra M. R., Rareau B., Rao C. N. R., "Direct evidence of phase segregation and magnetic-field-induced structural transition in $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ by neutron diffraction", Journal of Physical Review B, 61 (2001) R9229-9232.
- [12] Mollah S., Huang H. L., Yang H. D., Pal S., Taran S., Chaudhuri Brecht K., "hopping conduction in $Pr_{0.65}Ca_{0.35-x}Sr_xMnO_3$ perovskites above the metal-insulator transition temperature", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 284(2004) 383-394.
- [13] Liao D. Q., Sun Y., Yang R. F., Cheng Z. H., "Structural, magnetic, and electrical properties of $La_{1-x}Nd_xMn_{0.8}Cr_{0.2}O_3(x \leq 0.3)$ ", Physica B 394 (2007) 104-110.
- [14] Battlle X., Labarta J., "Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties", Journal of Applied. Physics 35 (2002) R15-42.
- [15] Binder K., Hohenbry P. C., "Surface effects on magnetic phase transitions", Journal of Physical Review B 9 (1974) 2194-2214.
- [16] Guimaraes A. P., "Principle of Nanomagnetism", Springer, 2009.
- [17] Dong S., Gao F., Wang Z. Q., Liu J. M., "Surface phase separation in nano sized charge-ordered manganites", Journal of Applied. Physics. Letters 90 (2007) 082508-1 – 082508-3.
- [18] Ehsani M. H., Kameli P., Ghazi M. E., Razavi F. S., "An investigation on magnetic interacting $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ nanoparticles", Journal of Advanced Materials Research 829 (2014) 712-716.
- [19] Ehsani M. H., Kameli P., Ghazi M. E., Razavi F. S., Taheri M., "Tunable magnetic and magnetocaloric properties of $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$

manganites", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322 (2010) 3072-3079.

[31] Markovic D., Kusigerski M., Tadic M., "The influence of the heat treatment on the structural and magnetic properties of nanoparticle $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ prepared by glycine-nitrate method", Journal of Alloys and Compound 494 (2010) 52-57.

[29] Tang W., Lu W.J., Lu X., Wang B.S., Zhu X.B., Song W.H., Yang Z.R., Sun Y.P., "Size-induced changes of structural, magnetic and magnetocaloric properties of $La_{0.7}Ca_{0.2}Ba_{0.1}MnO_3$ ", Journal of Physical B 405 (2010) 2733-2741.

[30] Dyakonov V., Slawska-Waniewska A., Piotrowski N., "Magnetic, resonance and transport properties of nanopowder of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$