

Egzotični magnetski fenomeni u nanokristaliničnim manganitima $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 < x < 0.2$)

Lara Brusač

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička 32, Zagreb

Mentor: doc. dr. sc. Nikolina Novosel

Institut za fiziku, Bijenička 46, Zagreb

20. siječnja 2024.

Sažetak

Dopirani perovskitni manganiti značajni su zbog širokog raspona električnih i magnetskih svojstava koje pokazuju. U ovom seminaru izloženi su rezultati mjerenja magnetskih svojstava uzorka $\text{Ca}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{MnO}_3$. Opisani su procesi koji vode do pojave neobičnih magnetskih svojstava u perovskitnim manganitima te su ukratko opisana svojstva nanočestica i proces sinteze uzoraka na kojima su provedena mjerenja. Provedena su i opisana mjerenja AC susceptibilnosti uzorka te ovisnosti njegove magnetizacije o konstantnom magnetskom polju i temperaturi.

1 Uvod

Spojevi oblika $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ kristaliziraju u perovskitnoj strukturi. Perovskitni materijali - osobito perovskitni manganiti - tema su mnogih istraživanja zbog svojih neobičnih magnetskih i električnih svojstava te mogućih tehnoloških primjena.

Perovskitni manganiti dopirani elementima rijetkih zemalja ovisno o sastavu pokazuju razne fenomene kao što su feromagnetsko, antiferomagnetsko, *charge ordering* ili *orbital ordering* uređenje, zbog čega pronalaze primjene u izradi magnetskih uređaja za pohranu podataka, magnetskih senzora ili u polju spintronike, no pronalaze i razne druge primjene, primjerice za magnetsko hlađenje ili u biomedicini.

Primjer jedne neobične pojave u dopiranim perovskitnim manganitima je kolosalni magnetootpor - značajan rast električne vodljivosti materijala u prisutnosti magnetskog polja koji bi se u principu mogao iskoristiti za izradu magnetskih senzora.¹

Osim što ukazuje na mogućnosti za razvoj nove tehnologije, proučavanje ovih materijala vodi i do većeg razumijevanja fundamentalnih principa koji uzrokuju njihova neobična svojstva.

Svojstva dopiranih perovskitnih manganita s većinskim udjelom rijetkih zemalja ($x > 0.5$) relativno su dobro istražena u usporedbi s onima s manjinskim udjelom, kojima se počela posvećivati pažnja tek u proteklih nekoliko godina.²

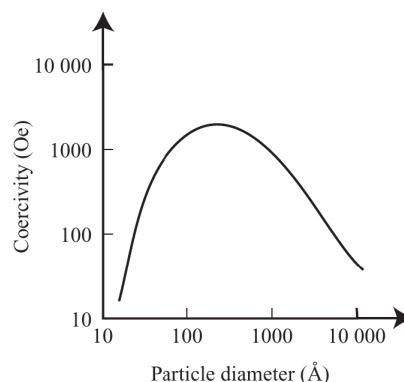
Uzorci $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) dopremljeni su na Institut za fiziku kako bi se detaljno ispitala njihova magnetska i transportna svojstva u suradnji s beogradskim Institutom za nuklearne nauke "Vinča", gdje su sintetizirani, no gdje su izmjerena samo osnovna magnetska svojstva. U ovom seminaru provedena su mjerenja magnetskih svojstava uzorka $\text{Ca}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{MnO}_3$.

1.1 Svojstva nanomaterijala

Nanomaterijali, zbog velikog omjera površine i volumena čestica koji im je svojstven, imaju velik udio atoma na površini kristala te u njima površinski efekti nisu zanemarivi. Zbog toga pokazuju izmijenjena svojstva u odnosu na materijale makroskopskih dimenzija - *bulk* materijale. Izmijenjene su im primjerice temperature faznih prijelaza

te vrijednosti magnetizacije saturacije i koercitivnog polja. Osim toga, u nanomaterijalima se mogu opaziti i neke optičke i magnetske pojave koje se ne pojavljuju u *bulk* materijalima.³

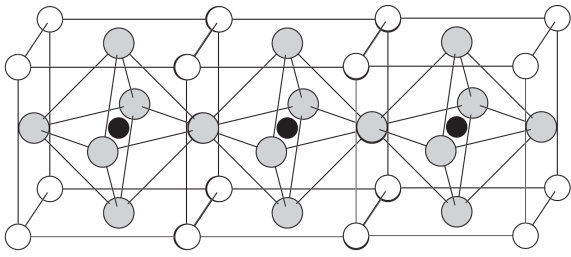
Kod magnetskih nanočestica, zbog loma simetrije kristala na površini, u njenoj blizini se može pojaviti različito magnetsko uređenje od onog u ostatku čestice.⁴ Smanjenjem



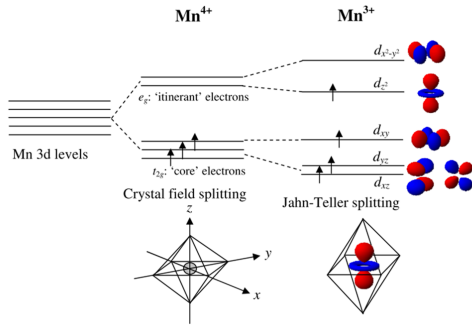
Slika 1: Ovisnost koercitivnog polja o promjeru feromagnetske čestice.⁵

radijusa feromagnetskih čestica vrijednost njihovih koercitivnih polja se mijenja tako da vrijednost naglo poraste na određenoj vrijednosti radijusa ispod koje se u cijeloj čestici nalazi samo jedna magnetska domena i nema domenskih zidova. Za preokretanje magnetskih momenata unutar jedne domene potrebno je više energije nego za pomicanje domenskih zidova zbog čega je potrebno veće polje kako bi se promijenio smjer magnetizacije.

Daljnijim smanjivanjem radijusa čestica koercitivno polje naglo pada i na dovoljno visokim temperaturama jednodomske čestice pokazuju svojstvo superparamagnetizma - termalna energija tada je veća od energije anizotropije (proporcionalne volumenu čestice) koja teži zadržati magnetizaciju čestice duž lakog smjera magnetizacije. Zbog toga termalna energija lako okreće magnetizaciju iz jednog lakog smjera u drugi i zasebne jednodomske čestice se ponašaju kao atomski magnetski momenti u paramagnetu, zbog čega se cijeli sustav feromagnetskih nanočestica ponaša kao paramagnet velike magnetske susceptibilnosti.⁵



Slika 2: Shema kristalne strukture perovskita.⁵



Slika 3: Energijske razine u ionima mangana.⁷

1.2 Svojstva perovskitnih manganita

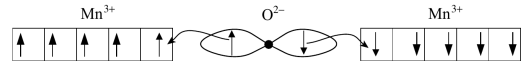
Perovskitni manganiti su spojevi oblika $AMnO_3$ (gdje A predstavlja zemnoalkalijski element) koji kristaliziraju u perovskitnoj strukturi prikazanoj na slici 2. Sivi krugovi predstavljaju anione kisika, crni katione mangana a bijeli katione elemenata II skupine. Ovisno o radijusu kationa kojim se dopira, on može zamijeniti katione na položajima ili crnih ili bijelih krugova. Kationi većeg radijusa, kao što je gadolinij, zamijenit će kation na mjestu bijelog kruga, tako da će se na mjestu crnog kruga uvijek naći mangan te će se duž kristala protezati lanci O-Mn-O.⁶ Ovi lanci su značajni budući da ioni mangana u lancu mogu interagirati feromagnetski ili antiferomagnetski preko iona kisika putem procesa koji se nazivaju dvostruka izmjena i superizmjena.

U slučaju nedopiranog $CaMnO_3$ svi ioni mangana su četverovalentni, dok se dopiranjem gadolinijem pojavljuju trovalentni ioni mangana kako bi se poništio višak šupljina koji donosi zamjena Ca^{2+} sa Gd^{3+} .⁶ Energijske razine elektrona u valentnoj ljusci iona mangana prikazane su na slici 3. Električno polje koje stvaraju oktaedri kisika razdvaja energetske razine pet orbitala valentnih elektrona u dvije više energije (e_g , u kojima se nalaze vodljivi elektroni) i tri niže energije (t_{2g}). Ion Mn^{4+} ima tri elektrona u t_{2g} orbitalama dok Mn^{3+} ima i jedan u jednoj od e_g orbitala u kojoj se zbog Jahn-Tellerove distorzije smanjuje energija nivoa zauzetog elektronom.⁷ Spinovi svih elektrona u t_{2g} i e_g orbitalama su paralelni - Hundova pravila nalažu da kako bi se energija minimizirala, svi elektroni u valentnoj ljusci koja je poluprazna imat će isti spin.⁵

Superizmjena se odvija između dva iona istih valencija. Energetski je povoljno da se ioni kisika i mangana kovalentno vežu zbog čega kisik susjednim ionima mangana donira po jedan elektron iz svoje valentne ljuske. U slučaju dva iona mangana poluprazne ljuske Hundova pravila nalažu da će slijedeći elektron koji svaki ion primi imati isti spin kao i ostali elektroni u ljusci. Budući da su elektroni u valentnoj ljusci kisika različitih spinova, ioni mangana kojima kisik predaje elektrone morat će

imati ljuske popunjene elektronima suprotnih spinova, dakle magnetski momenti iona mangana moraju biti suprotni kako bi se vezali - interakcija superizmjene je antiferomagnetska.⁵

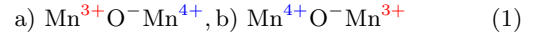
Interakcija dvostruke izmjene se odvija između dva



Slika 4: Ilustracija procesa superizmjene između iona mangana.

iona različitih valencija.

Postoje dvije moguće konfiguracije dva iona mangana različitih valencija i jednog iona kisika:



Kao je jedna od ovih konfiguracija niže energije, elektron s iona Mn^{3+} će preskočiti preko kisika na ion Mn^{4+} .

Kisik će predati jedan od svojih valentnih elektrona ionu Mn^{4+} te primiti jedan elektron od iona Mn^{3+} koji mora biti istog spina kao i elektron koji je kisik predao - ne mogu se naći dva elektrona istog spina u ljusci kisika. Budući da spinovi elektrona koji se predaju moraju biti isti, magnetski momenti iona mangana moraju biti paralelni kako bi nakon preskoka elektrona na Mn^{4+} u njemu bila zadovoljena Hundova pravila, kao što je prikazano na slici 5. Interakcija dvostruke izmjene vodi do istovremene pojave vodljivosti i feromagnetizma jer se magnetski momenti usmjeruju paralelno kako bi se povećala vjerojatnost preskoka elektrona koja smanjuje energiju.⁵

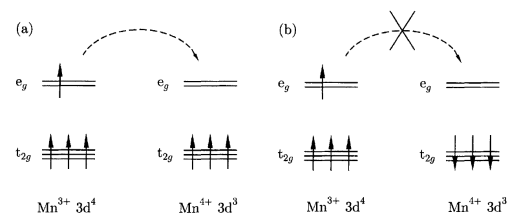
Dakle, dopiranje $CaMnO_3$ gadolinijem zbog pojave iona Mn^{3+} uz Mn^{4+} vodi do pojave feromagnetskih interakcija uz postojeće antiferomagnetske interakcije magnetskih momenata mangana.

Osim što uslijed dopiranja gadolinijem dolazi do pojave interakcije dvostruke izmjene, doći će i do malih promjena parametara kristalne rešetke. Ioni gadolinija zbog svojeg velikog radijusa pomaknut će ostale ione - oktaedri koje čine ioni mangana i kisika nagnut će se kao što je prikazano na slici 6. Uslijed naginjanja mijenjaju se duljine i kutovi veza, što utječe na interakcije među ionima mangana budući da su interakcije superizmjene i dvostruke izmjene ovisne o kutevima veza.

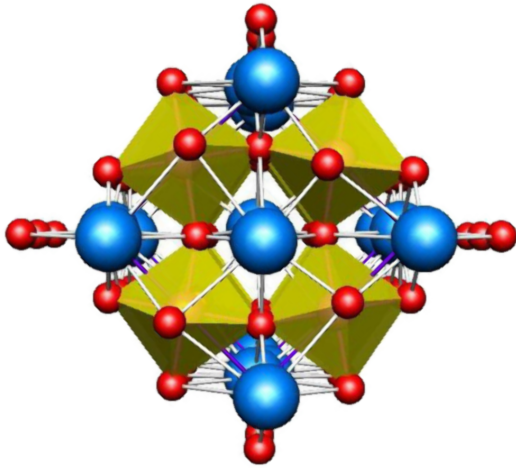
Uzimajući u obzir sve što je prethodno navedeno možemo očekivati da će se u ovakvim materijalima istovremeno pojaviti više magnetskih uređenja (feromagnetsko i antiferomagnetsko) a može doći i do pojave frustriranosti koja može uzrokovati *spin-glass* ponašanje.⁴

1.3 Sinteza uzoraka

Uobičajena metoda sinteze perovskitnih manganita uključuje višesatno sinteriranje pri temperaturama do $1550^\circ C$ ili višestruko ponavljanje procesa sinteriranja i



Slika 5: Ilustracija dopuštenih i potisnutih preskoka elektrona pri dvostrukoj interakciji.⁸



Slika 6: Kristalna struktura dopiranog perovskitnog manganita.⁴

usitnjavanja uz još dugotrajnije sinteriranje u trajanju od nekoliko dana, pri temperaturama do 1200°C.

Istraživačka grupa dr. M. Rosić s Instituta za nuklearne nauke "Vinča" sintetizirala je uzorke $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ različitih udjela gadolinija x putem manje zahtjevnog procesa koji ne uključuje dugotrajno sinteriranje.

Prvi korak procesa je sinteza spoja $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ iz smjese glicina, manganovog acetata, te gadolinijevog, manganovog i kalcijevog nitrata putem modificirane metode gorenja smjese glicina i nitrata. Nastali prah je potom kalciniran - zagrijan na 10 minuta na temperature 880-955°C uslijed čega se amorfni prah kristalizirao. Potom je materijal prvo prešan sabijanjem duž jedne osi pod tlakom od 50 MPa a zatim iz svih smjerova pod tlakom od 250 MPa. Konačni korak u procesu sinteze je sinteriranje u trajanju od 15 minuta na temperaturama od 1300°C i 1400°C.²

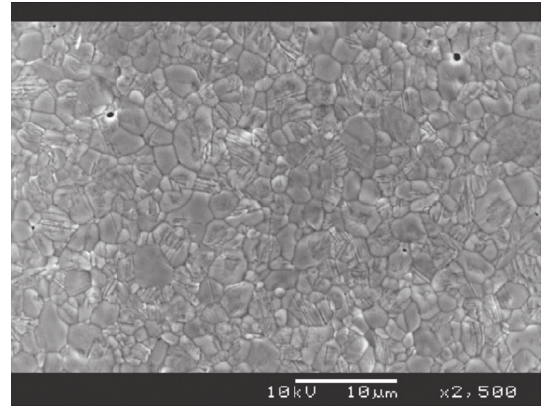
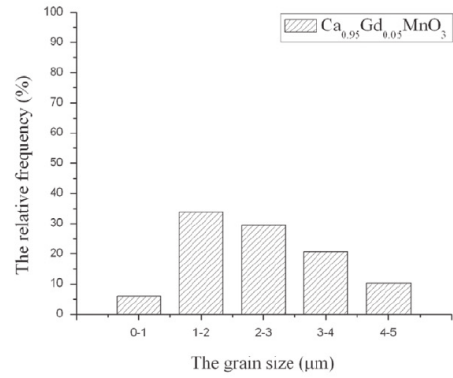
Nastali uzorci imaju nanokristaliničnu strukturu sa zrnima dimenzija do 5 μm . Na slici 7 prikazana je raspodjela veličina zrnaca kao i slika površine uzorka dobivena skenirajućom elektronskom mikroskopijom.

2 Opis mjerenja i mjernog uređaja

2.1 Mjerenje AC susceptibilnosti

Vanjsko magnetsko polje \vec{H} uzrokuje magnetizaciju \vec{M} uzorka magnetskog materijala. Ako vanjsko polje stvara izmjenična struja kroz neku zavojnicu, iznos magnetskog polja će se sinusoidalno mijenjati u vremenu. Magnetizacija uzorka oscilirat će istom frekvencijom ali može kasniti za vanjskim poljem, zbog čega magnetizaciju možemo rastaviti na doprinos koji je u fazi s poljem (realni dio magnetizacije) i doprinos koji je pomaknut u fazi za 90° (imaginarni dio). Iz toga slijedi da i magnetsku susceptibilnost $\chi = dM/dH$ možemo rastaviti na realni i imaginarni dio.

Susceptibilnost se mjeri postavljanjem uzorka unutar zavojnice i mjerenjem promjene inducirano napona u zavojnici uzrokovane prisutnošću uzorka. Budući da je signal porijeklom od uzorka često nekoliko redova veličine manji od signala same zavojnice, umjesto da se mjere neznatne promjene napona mjeri se razlika napona u odnosu na onaj u identičnoj praznoj zavojnici. Napon inducirani u zavoj-



Slika 7: Raspodjela veličina čestica i fotografija uzorka $\text{Ca}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{MnO}_3$.²

nici s uzorkom može se aproksimirati izrazom⁹

$$V_A = \frac{d\phi}{dt} = \frac{d}{dt}(\phi^{\text{uzorak}} + \phi^{\text{zavojnica}}) = \frac{d}{dt}(\mu_0 M N S^{\text{uzorak}} + \mu_0 H N S^{\text{zavojnica}}), \quad (2)$$

gdje je μ_0 permeabilnost vakuuma, N broj namotaja zavojnice i S površina poprečnog presjeka uzorka ili zavojnice. Napon u praznoj zavojnici iznosi

$$V_B = \frac{d}{dt}\phi^{\text{zavojnica}} = \frac{d}{dt}\mu_0 H N S^{\text{zavojnica}}, \quad (3)$$

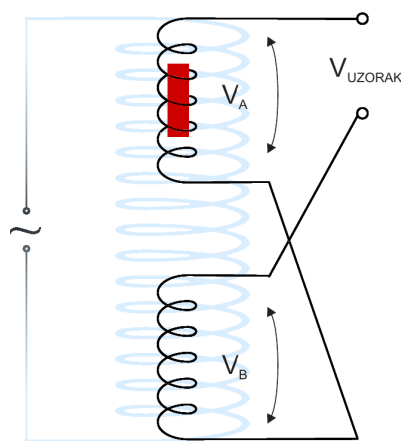
iz čega se vidi da se informacija o magnetizaciji uzorka može očitati iz razlike napona:

$$V_A - V_B = \frac{d}{dt}\mu_0 M N S^{\text{uzorak}} = \mu_0 N S^{\text{uzorak}} \frac{dM}{dH} \frac{dH}{dt} = \mu_0 N S^{\text{uzorak}} H_0 \chi_{AC}, \quad (4)$$

gdje je iskorištena ovisnost magnetskog polja u vremenu $H = H_0 e^{i\omega t}$. Ako dani izraz podijelimo sa zbrojem napona na praznim zavojnicama dobit ćemo izraz koji ne ovisi o iznosu i frekvenciji magnetskog polja:

$$\frac{V_A - V_B}{V_{A,\text{prazna}} + V_B} = \frac{i\omega H_0 \mu_0 N S^{\text{uzorak}} \chi_{AC}}{2i\omega H_0 \mu_0 N S^{\text{zavojnica}}} \\ \frac{V_A - V_B}{V_{A,\text{prazna}} + V_B} = \chi_{AC} \frac{S^{\text{uzorak}}}{2S^{\text{zavojnica}}} \\ \rightarrow \chi_{AC} \propto \frac{V_A - V_B}{V_{A,\text{prazna}} + V_B} \quad (5)$$

Dakle, mjerenjem zbroja napona na zavojnicama prije postavljanja uzorka unutar zavojnice te mjerenjem razlike napona zavojnica nakon što se u jednu postavi uzorak moguće je odrediti susceptibilnost uzorka do na konstantni faktor.



Slika 8: Shematski prikaz građe susceptometra.⁹

Mjerenje se provodi pomoću susceptometra, koji se sastoji od dviju gotovo identičnih sekundarnih zavojnica, postavljenih jedne ispod druge unutar veće primarne zavojnice kojom se inducira magnetsko polje, kao što je prikazano na slici 8. Zavojnice se mogu spojiti tako da je napon na krajevima jednak zbroju ili razlici napona u zavojnicama. Ovakav susceptometar je vrlo osjetljiv i podložan šumovima iz okoline.

Temperatura se mjeri pomoću termočlanka kojem se jedan kraj nalazi na nosaču pored uzorka dok se drugi drži izvan kriostata na konstantnoj temperaturi od 0°C pomoću Peltierovog elementa u kojem se prolaskom struje toplina prenosi s jednog na drugi kraj elementa što omogućava hlađenje. Uzorak i termočlanak nalaze se na safirnom štapiću na kraju nosača - safir se koristi budući da je istovremeno dobar vodič topline i električni izolator.⁹

Za polikristalinične uzorke, kao što je onaj na kojem je provedeno mjerenje, kristalici su nasumično orijentirani tako da ako postoji anizotropija - ovisnost susceptibilnosti o smjeru vanjskog polja u odnosu na smjer kristalne rešetke - to se neće vidjeti u mjerenjima jer se istovremeno mjeri susceptibilnost s obzirom na sve smjerove.

Mjerenje AC susceptibilnosti omogućava proučavanje faznih prijelaza magnetskih materijala. Na temperaturama faznih prijelaza susceptibilnost divergira i položaj vrha susceptibilnosti se ne mijenja s frekvencijom vanjskog polja. Imaginarna komponenta susceptibilnosti ukazuje na gubitak energije u sustavu: različita je od nule ako se u uzorku odvijaju disipativni procesi, primjerice u feromagnetskom stanju gdje je pomicanje granica magnetskih domena disipativan proces ili u *spin-glass* sustavima u kojima se stanje ireverzibilno mijenja u vremenu.¹⁰

2.1.1 Opis mjerenja

Eksperimentalni uređaj čine susceptometar, izvor, nanovoltmetar, *lock-in* pojačalo, računalo kojim se upravlja ostatkom mjernog uređaja te kriostat s helijem u koji se postavlja nosač uzorka na kojem se nalaze uzorak, grijač i termočlanak.

Pomoću *lock-in* pojačala, koje mjeri samo signal odabrane frekvencije, mjeri se realni i imaginarni dio napona inducirano u sekundarnoj zavojnici. Ako uzorak pobudimo magnetskim poljem određene frekvencije, očekujemo da će i odgovor uzorka biti iste frekvencije pa se pojačalo namješta tako da mjeri signal frekvencije jednake onoj ko-

jom oscilira magnetsko polje tj. struja koja ga uzrokuje. Na taj način se smanjuje šum - vjerojatno je da porijeklo signala ostalih frekvencija nije uzorak.

Prije početka mjerenja vakuumiraju se vakuumske prostori kriostata te se u njega ulijvaju tekući dušik i helij. Uzorak se postavlja na nosač tako da se zalijepi vakuumskom mašću i pričvrsti teflonskom trakom, koji ne utječu na izmjereni signal budući da nisu magnetski materijali. Nosač se postavlja u kriostat te se prostor uzorka unutar kriostata vakuumira vakuumskom pumpom. Motor na nosaču uzorka upravljan računalom pomiče uzorak na najvišji položaj, kako bi uzorak bio što dalje od zavojnica što omogućava mjerenje zbroja i razlike napona praznih zavojnica, V_+ i V_- . Odabire se faza napona tako da imaginarna komponenta V_+ postane 0.

Budući da sekundarne zavojnice nisu savršeno jednake, čak i kad se uzorak ne nalazi u jednoj od njih razlika napona neće biti jednaka nuli. Kako bi se realna komponenta razlike napona V_- smanjila zavojnice se pomiču jedna u odnosu na drugu okretanjem vijka.

Nakon mjerenja zbroja i razlike napona, pokreće se motor koji pomiče nosač uzorka tako da uzorak prolazi kroz zavojnice i mjeri se napon u ovisnosti o položaju uzorka. Nakon završetka tog mjerenja računa se krivulja koja najbolje opisuje izmjerene podatke pomoću koje se određuje položaj maksimuma napona. Nosač tada pomiče uzorak na taj položaj - tada se uzorak nalazi točno usred sekundarne zavojnice što znači da će pri mjerenjima signal biti najveći čime se povećava preciznost mjerenja: što je signal veći, šum je zanemariviji.

U prostor u kojem je uzorak, unutar posude s tekućim helijem, postupno se dovodi plinoviti helij kako bi se uzorak doveo u termički kontakt s tekućim helijem i ohladio. Nakon kratkog vremena temperatura uzorka se spusti na temperaturu tekućeg helija (4.2K).

Pomoću programa pokreće se prikupljanje podataka - počinje se mjeriti razlika napona na zavojnicama. Budući da se mjeri ovisnost napona o temperaturi potrebno je zagrijati uzorak prije čega se prostor uzorka vakuumira kako bi se uzorak ponovo izolirao od tekućeg helija. Nakon što više nije u termalnom kontaktu s helijem, uzorak se zagrijava vođenjem topline s vrha nosača, koji je na sobnoj temperaturi i uključivanjem grijača koji se nalazi na nosaču uzorka. Tijekom mjerenja iznosa napona u ovisnosti o temperaturi mjeri se i brzina promjene temperature u vremenu. Kada se postigne maksimalna temperatura grijač se isključuje i uzorak se počinje hladiti. Bez vanjske intervencije uzorak će se ohladiti do određene temperature ispod koje je hlađenje moguće postići samo dodavanjem vrlo male količine plina za izmjenu. Ako se u prostor uzorka doda prevelika količina plina on će se prebrzo hladiti - velike brzine promjene temperature su nepoželjne budući da je tada razlika temperature termometra i uzorka veća, zbog čega su mjerenja nepouzdana.

2.2 DC magnetometrija

Mjerenja DC magnetskog momenta u ovisnosti o temperaturi i konstantnom magnetskom polju se provode na uređaju MPMS3 (Magnetic Property Measurement System) tvrtke Quantum Design. Uređaj sadrži vakuumske pumpe, kriostat za tekući dušik i tekući helij u kojem se nalazi komora za mjerenje uzorka, linearni motor za pomicanje uzorka, supravodljivi magnet koji može postići magnetska polja do 7 T, SQUID magnetometar za mjerenje magnetizacije uzorka, sustave za upravljanjem temperaturom prostora uzorka i magnetskim poljem te dijelove za

detekciju izmjerenog signala.

SQUID magnetometar omogućava precizno mjerenje iznosa magnetizacije: magnetometar čini supravodljiva petlja koju presijecaju dva tanka komada izolatora te se mjeri struja kroz petlju koju vode elektroni koji tuneliraju kroz izolatore zbog promjene toka magnetskog polja kroz petlju. Izmjerena struja proporcionalna je toku magnetskog polja te je na ovaj način moguće mjeriti tok polja reda veličine h/e .¹¹ Postupak mjerenja je automatiziran i njime se upravlja pomoću računala. Magnetizacija uzorka mjeri se VSM (Vibrating Sample Magnetometer) metodom: motor pomiče uzorak tako da on titra frekvencijom od 40 Hz i amplitudom od nekoliko milimetara (prilikom mjerenja podataka koji su opisani u ovom seminaru odabrana je amplituda od 3 mm). Tijekom titranja mijenja se iznos magnetskog toka kroz zavojnicu detektora, koji u njoj inducira napon koji ovisi o magnetizaciji uzorka.

2.2.1 Opis mjerenja

Uzorak je izvagan pomoću mikrovage - potrebno je izvagati uzorak kako bi se kasnije rezultati mjerenja mogli prikazati u jedinicama emu/g ili u jedinicama Bohrovih magnetona po jediničnoj ćeliji, koje su ilustrativnije za opis svojstava samog materijala nego što je prikaz u jedinicama emu.

Uzorak se nakon vaganja postavlja na kvarcni nosač - lijepi se lakom. Nosač se postavlja u uređaj i pomoću računala se definira sekvenca događaja koje će uređaj izvršiti pri mjerenju.

Izmjerena je ovisnost magnetizacije uzorka za polja u rasponu od 0 do 70000 Oe na nekoliko različitih temperatura. Ova mjerenja su provedena nakon mjerenja AC susceptibilnosti koja su ukazala na fazni prijelaz na temperaturi od približno 110 K zbog čega je većina odabranih temperatura mjerenja u blizini ili ispod 110 K.

Izmjerena je i ovisnost magnetizacije uzorka o temperaturi za dvije vrijednosti magnetskog polja. Uzorak se prije početka mjerenja ohladi na 4.2 K bez prisutnosti magnetskog polja nakon čega se uključuje magnetsko polje te se uzorak počinje grijati tijekom čega se mjeri magnetizacija uzorka. Na ovaj način dobiva se ZFC - *zero-field cooled* krivulja magnetizacije.

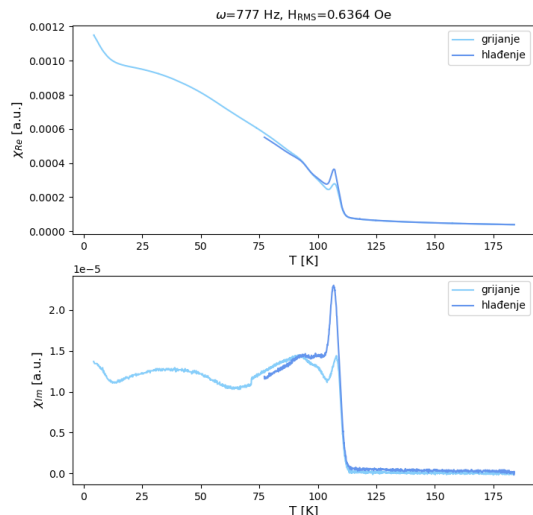
Nakon što se zagrije do 300 K, nastavlja se mjerenje magnetizacije pri hlađenju uzorka bez promjene magnetskog polja. Kada postigne najnižu temperaturu ponovo se zagrijava do 300 K. Na ovaj način dobivaju se FCC (*field-cooled cooling*) i FCW (*field-cooled warming*) krivulje magnetizacije.

ZFC krivulja magnetizacije niža je od FCC i FCW krivulja budući da magnetski momenti na niskim temperaturama nemaju energije da se usmjere u smjeru polja, no ako uzorak ohladimo u magnetskom polju, na višim temperaturama više magnetskih momentata će imati dovoljno energije da se okrenu u smjeru polja te nakon hlađenja ostanu "zamrznuti" u smjeru polja.⁵

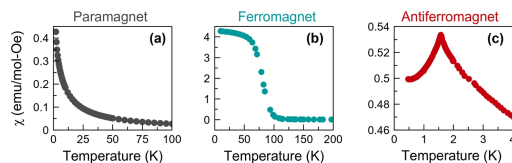
3 Rezultati mjerenja

3.1 Mjerenja AC susceptibilnosti

Izmjerena je ovisnost AC susceptibilnosti o temperaturi pri različitim frekvencijama i amplitudama magnetskog polja. Na slici 9 prikazani su rezultati mjerenja pri grijanju i hlađenju uzorka za jednu frekvenciju polja. Na temperaturi od približno 108 K vidljiv je vrh koji upućuje na fazni prijelaz. Položaj vrha se razlikuje za krivulju točaka



Slika 9: Ovisnost magnetske AC susceptibilnosti o temperaturi pri grijanju i hlađenju.



Slika 10: Tipična ovisnost susceptibilnosti paramagneta, feromagneta i antiferomagneta o temperaturi.¹²

mjerenih prilikom grijanja i hlađenja te se nalazi na nižoj temperaturi pri hlađenju.

Na višim temperaturama obje komponente susceptibilnosti su male - sustav se nalazi u paramagnetskom stanju za koje je specifičan malen iznos susceptibilnosti.

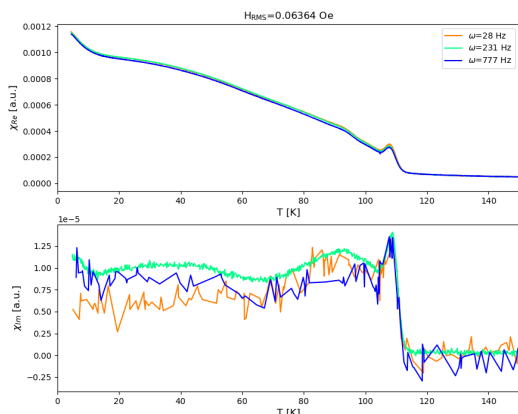
Konačna vrijednost imaginarne komponente susceptibilnosti na temperaturama ispod temperature vrha upućuje na to da u sustavu postoje procesi u kojima se energija disipira - vjerojatno je da se pojavljuje feromagnetsko uređenje.

Razlika krivulja točaka mjerenih prilikom grijanja i hlađenja također upućuje na to da stanje sustava ovisi o njegovoj prošlosti, što je tipično za feromagnete, no svojstveno je i sustavima u kojima se pojavljuje frustracija. Ako pretpostavimo da je u uzorku istovremeno prisutno antiferomagnetsko i feromagnetsko uređenje tako da se feromagnetski otoci nalaze u antiferomagnetskoj matrici, na granici područja različitih magnetskih uređenja može doći do frustracije magnetskih momenata zbog natjecanja različitih interakcija momenta na granici s momentima iz različitih područja.

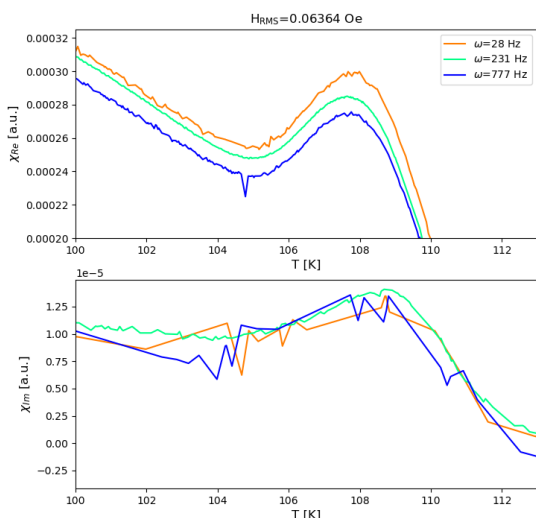
Rast susceptibilnosti na niskim temperaturama (<10 K) porijeklom je od gadolinija, čiji su magnetski momenti nezavisni zbog velikih međusobnih udaljenosti unutar strukture $\text{Ca}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{MnO}_3$ - ponašaju se kao paramagnet.

Usprkos tome što je imaginarna komponenta konačna ispod temperature na kojoj se nalazi vrh (što upućuje na feromagnetsko uređenje), realna komponenta susceptibilnosti ima značajke prijelaza u antiferomagnetsko stanje - pojava vrha u susceptibilnosti ispod kojeg vrijednost ponovo pada je karakteristična antiferomagnetima,¹² kao što ilustrira slika 10. S druge strane, na temperaturama ispod one na kojoj se pojavljuje vrh, susceptibilnost raste što je

slično ponašanju očekivanom od feromagneta iako rast nije tako nagao i ne postiže plato. Ovakvo složeno ponašanje susceptibilnosti u ovisnosti o temperaturi može značiti da je u uzorku istovremeno prisutno više magnetskih uređenja.



Slika 11: AC susceptibilnost za mjerenja na različitim frekvencijama i amplitudama polja.



Slika 12: Uvećani prikaz vrha ovisnosti susceptibilnosti o temperaturi za različite frekvencije polja.

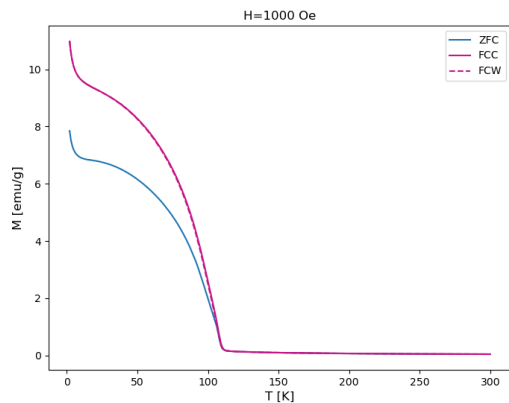
Na slikama 11 i 12 prikazani su rezultati mjerenja susceptibilnosti pri različitim frekvencijama i amplitudama polja. Položaj vrha nije ovisan o frekvenciji što je u skladu s time da se vrh u susceptibilnosti javlja zbog faznog prijelaza u uređeno stanje. Na slici 12 prikazan je samo vrh ovisnosti te se vidi da se on nalazi na istoj temperaturi za sve izmjerene frekvencije, dakle na temperaturi od približno 108 K se zaista odvija fazni prijelaz.

3.2 DC magnetometrija

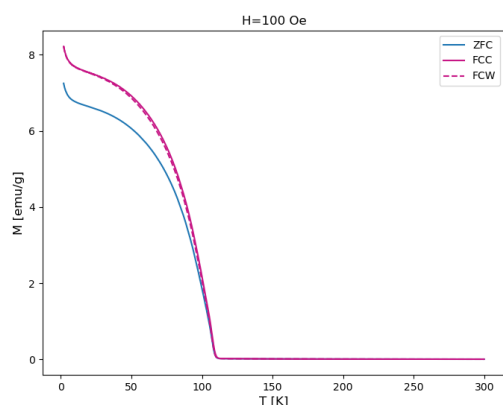
3.2.1 Ovisnost magnetizacije o temperaturi

Izmjerene vrijednosti ovisnosti magnetizacije u DC polju o temperaturi su prikazane na slikama 13 i 14.

Na visokim temperaturama magnetizacija je mala i pada s temperaturom - ovakvo ponašanje tipično je za paramagnet. Za idealni paramagnet očekuje se da ovisnost



Slika 13: Ovisnost magnetizacije o temperaturi, $H=1000$ Oe.



Slika 14: Ovisnost magnetizacije o temperaturi, $H=100$ Oe.

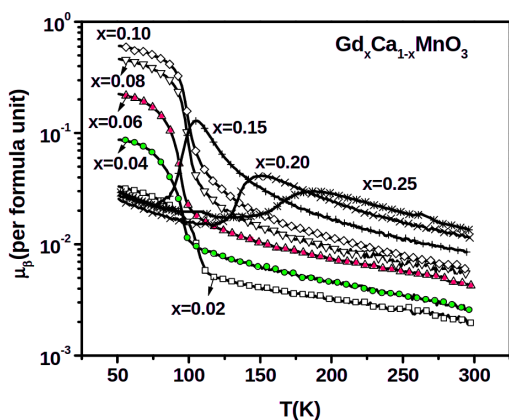
magnetizacije o polju slijedi Curie-Weissov zakon $M \propto H/(T - T_C)$,⁵ gdje je T_C temperatura uređenja, no iz grafa ovisnosti M o $1/T$ na slici 16 očito je da veza nije tako jednostavna. U promatranom uzorku na višim temperaturama su prisutna tri paramagnetska doprinosa: po jedan od iona Mn^{3+} , Mn^{4+} i atoma gadolinija. Zbroj tih doprinosa daje nelinearnu ovisnost o inverzu temperature budući da svaki od njih može imati različitu T_C .

Na temperaturi od približno 110 K magnetizacija počinje naglo rasti. Ovakav rast na određenoj temperaturi svojstven je prelasku iz paramagnetskog u feromagnetsko stanje, no za feromagnete je očekivan plato u krivulji magnetizacije na niskim temperaturama, dok u rezultatima mjerenja (zanemarujući nagli rast na najnižim temperaturama) magnetizacija ne prestaje rasti.

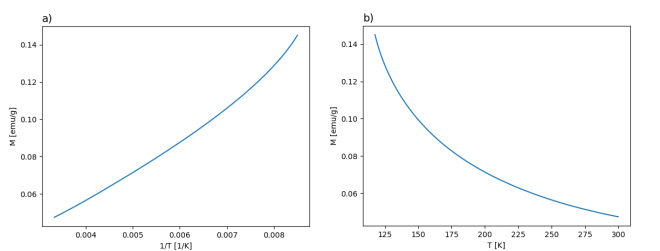
Na vrlo niskim temperaturama magnetizacija raste zbog doprinosa gadolinija, kao što je bio slučaj i pri mjerenju AC susceptibilnosti.

ZFC krivulja je kao i očekivano niža od FCC i FCW krivulja. Osim toga što je zbog veće vrijednosti polja maksimum magnetizacije veći u slučaju mjerenja pri 1000 Oe, između rezultata za polja od 1000 Oe i 100 Oe nema značajnih razlika.

Temperatura faznog prijelaza određena mjerenjem DC magnetizacije poklapa se s onom određenom mjerenjem AC susceptibilnosti. Izmjerenu temperaturu prijelaza nanokristaliničnog materijala možemo usporediti s poznatom temperaturom prijelaza uzoraka *bulk* $Ca_{1-x}Gd_xMnO_3$ materijala.¹³ Sa slike 15 može se očitati temperatura prijelaza za uzorke s $x=0.06$ i $x=0.04$ koja iznosi približno 100 K te



Slika 15: Magnetizacija bulk $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$.¹³ Zeleno je označena krivulja za $x=0.04$ a crveno za $x=0.06$.



Slika 16: Ovisnost magnetizacije o a) inverzu temperature, b) temperaturi, za ZFC krivulju, $H=1000$ Oe i $T > 117$ K.

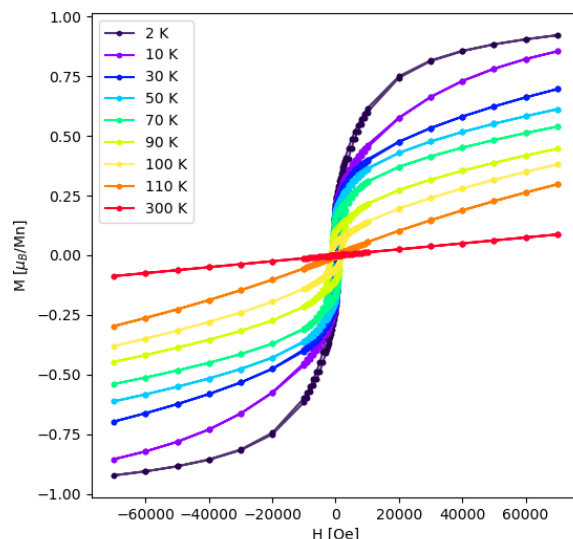
je razumno očekivati istu vrijednost za temperaturu prijelaza spoja s $x=0.05$. Ta temperatura bliska je izmjerenoj od 110 K no nešto je niža iako je očekivano da su temperature faznih prijelaza nanomaterijala, zbog većeg stupnja neuređenosti, niže od onih za *bulk* materijal.¹⁴

3.2.2 Ovisnost magnetizacije o polju

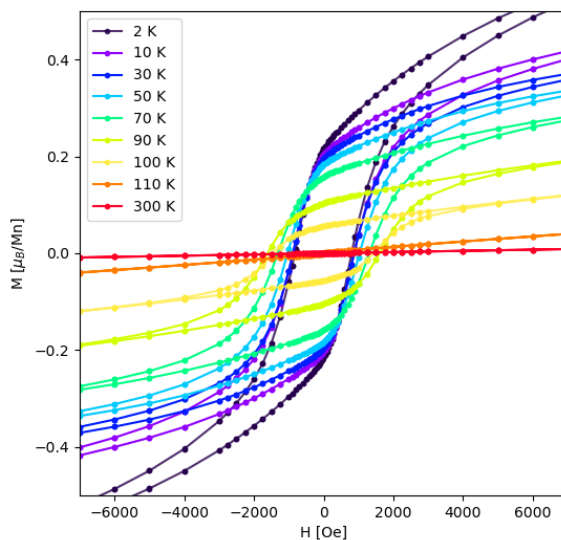
Izmjerene vrijednosti magnetizacije uzorka u ovisnosti o magnetskom polju pri različitim temperaturama prikazane su na slici 17. Magnetizacija raste približno linearno na 110 K i 300 K, dok je na temperaturama ispod 110 K vidljiva histereza koja upućuje na prisutnost feromagnetskog uređenja u uzorku. Vidljivo je da magnetizacija ne saturira nego nastavlja rasti približno linearno na većim vrijednostima polja. Takav rast može se objasniti prisutnošću paramagnetske i/ili antiferomagnetske komponente u uzorku. Moguće je da ga uzrokuje gadolinij: čisti gadolinij je na niskim temperaturama feromagnet, ali u promatranom uzorku udio gadolinija je malen i ioni gadolinija se nalaze na velikim međusobnim udaljenostima zbog čega ne interagiraju i ponašaju se kao paramagneti. No moguće je i da je rast porijeklom od dijela uzorka koji je uređen antiferomagnetski.

Kako su u ovisnosti magnetizacije o polju na nižim temperaturama istovremeno vidljive značajke feromagnetskog i antiferomagnetskog uređenja moguće je pretpostaviti da je dio uzorka uređen feromagnetski a dio antiferomagnetski.

Budući da je magnetizacija dana u jedinicama Bohrovih magnetona po ionu mangana, moguće je procijeniti udio uzorka koji je uređen feromagnetski. Budući da ion Mn^{4+} ima 3 elektrona u valentnoj ljusci, imat će magnetski moment od $3 \mu_B$. Analogno, magnetski moment iona Mn^{3+} je $4 \mu_B$. Gadolinij ima 7 elektrona u valentnoj ljusci - usprkos tome što su rešetci kristala ioni gadolinija Gd^{3+} oni se



Slika 17: Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju i temperaturi.



Slika 18: Uvećan prikaz krivulje ovisnosti magnetizacije o polju i temperaturi.

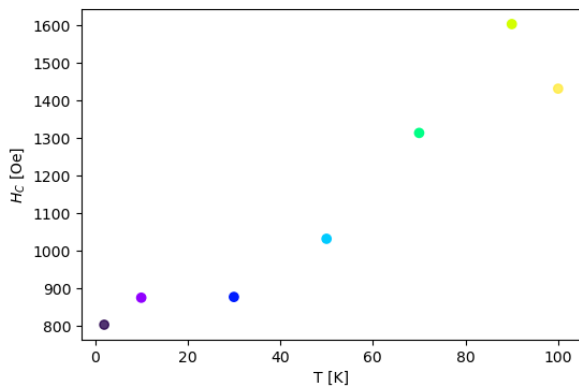
ponašaju kao slobodni atomi te imaju magnetski moment od $7 \mu_B$. Iz toga slijedi da kada bi svi magnetski momenti u $\text{Ca}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{MnO}_3$ bili usmjereni u smjeru polja (kao što je slučaj u feromagnetima prilikom saturacije), uzorak bi imao magnetizaciju

$$(3 \cdot 0.95 + 4 \cdot 0.05 + 7 \cdot 0.05) \frac{\mu_B}{\text{Mn}} = 3.4 \frac{\mu_B}{\text{Mn}}. \quad (6)$$

Izmjereni maksimum magnetskog momenta na 2 K je $0.92 \mu_B/\text{Mn}$, što dijeljenjem s gore navedenom vrijednošću ukazuje na to da je približno 27% uzorka uređeno feromagnetski.

Na slici 19 prikazana je promjena koercitivnog polja s temperaturom. Koercitivno polje nije direktno izmjereno nego je njegova vrijednost određena linearnom interpolacijom iz izmjerenih podataka. Smanjivanjem temperature koercitivno polje u početku raste no ispod 90 K počinje padati, što je neobično. U feromagnetskim materijalima koercitivnost najčešće monotono raste s padom temperature.

Iznos koercitivnog polja može se usporediti s izmjerenim vrijednostima pri 50 K¹³ za *bulk* $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.04$



Slika 19: Ovisnost koercitivnog polja o temperaturi.

i 0.06), koje su prikazane u tablici uz vrijednost koercitivnog polja nanokristaliničnog $\text{Ca}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{MnO}_3$ na temperaturi od 50 K.

| | |
|--|---------|
| bulk $\text{Ca}_{0.96}\text{Gd}_{0.04}\text{MnO}_3$ | 580 Oe |
| bulk $\text{Ca}_{0.94}\text{Gd}_{0.06}\text{MnO}_3$ | 373 Oe |
| nanokristalinični $\text{Ca}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{MnO}_3$ | 1032 Oe |

Tablica 1: Vrijednosti koercitivnih polja u različitim uzorcima.

Usprkos tome što nije poznata vrijednost koercitivnog polja *bulk* materijala za $x=0.05$, razumno je očekivati da je ta vrijednost u rasponu 370-580 Oe, znatno manje od vrijednosti za nanokristalinični materijal. Povećanje koercitivnog polja u nanokristaliničnom materijalu može upućivati na to da je feromagnetski uređen dio čestice sastavljen od samo jedne domene ali moguće je i da antiferomagnetski uređen dio čestice utječe na feromagnetski dio i povećava mu koercitivnost.

4 Zaključak

Izmjerena je magnetska AC susceptibilnost uzorka, koja ima vrh na temperaturi od približno 108 K. Neovisnost vrha o frekvenciji upućuje na to da je vrh uzrokovan faznim prijelazom u uređeno stanje. Krivulja ovisnosti susceptibilnosti o temperaturi istovremeno ima značajke krivulja susceptibilnosti tipičnih feromagneta i antiferomagneta te je moguće da se u uzorku nalaze odvojena područja različitih magnetskih uređenja. Vrijednosti susceptibilnosti izmjerene prilikom grijanja i hlađenja se razlikuju što upućuje na prisutnost disipativnih procesa unutar uzorka, primjerice zbog pomicanja domenskih zidova unutar feromagneta ili zbog pojave frustracije magnetskih momenata na granicama područja različitih magnetskih uređenja.

Izmjerena je vrijednost magnetizacije uzorka u magnetskom polju u ovisnosti o temperaturi i konstantnom polju. Ovisnost magnetizacije o temperaturi ukazuje na prijelaz u uređeno stanje na približno 110 K što se slaže s vrijednosti prijelaza određenom iz rezultata mjerenja AC susceptibilnosti. U ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju na temperaturama nižim od 110 K pojavljuje se histereza koja ukazuje na to da je u uzorku prisutna feromagnetski uređena komponenta, dok na temperaturama od 110 K i 300 K magnetizacija raste približno linearno s poljem. Ispod 110 K susceptibilnost ne prestaje rasti na većim vrijednostima polja kao što se očekuje od feromagneta, nego nastavlja rasti približno linearno.

Rast se može objasniti prisutnošću antiferomagnetske i/ili paramagnetske komponente u uzorku. Iz vrijednosti magnetizacije uzorka pri temperaturi od 2 K u polju od 70 kOe izračunato je da je približno 27% uzorka feromagnetski uređeno. Koercitivnost uzorka raste s temperaturom do 90 K nakon čega počinje padati što je atipično budući da koercitivnost feromagneta najčešće monotono pada s temperaturom.

Zaključci izvedeni iz rezultata mjerenja AC susceptibilnosti i DC magnetometrije suglasni su: vjerojatno je da u uzorku istovremeno postoji feromagnetski i antiferomagnetski uređen dio na temperaturama ispod 110 K.

Literatura

- [1] Xia, W., Pei, Z., Leng, K., Zhu, X. (2020.) *Research Progress in Rare Earth-Doped Perovskite Manganite Oxide Nanostructures*. *Nanoscale Research Letters* 15, 9.
- [2] Rosić, M., Kljajević, Lj., Jordanov, D., Stoilković, M., Kusigerski, V., Spasojević, V., Matović, B. (2015.) *Effects of sintering on the structural, microstructural and magnetic properties of nanoparticle manganite $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)* *Ceramics International* 41.
- [3] Vollath, D. (2013.) *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications*. Wiley-VCH, 2. izdanje.
- [4] Rosić, M., Logar, M., Zagorac, J., Devečerski, A., Egelja, A., Kusigerski, V., Spasojević, V., Matović, B. (2013.) *Investigation of the structure and the magnetic behavior of nanostructure $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$) obtained by modified glycine nitrate procedure*. *Ceramics International* 39, 2.
- [5] Spaldin, N. (2010.) *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2. izdanje
- [6] Rosić, M., Logar, M., Zagorac, J., Devečerski, Prekajski, M., Radosavljević-Mihajlović, A., Kusigerski, V., Spasojević, V., Matović, B. (2011.) *Synthesis, structural and magnetic properties of nanostructured $\text{Ca}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{MnO}_3$ obtained by modified glycine nitrate procedure (MGNP)*. *Ceramics International* 37.
- [7] Novosel, N., Rivas Góngora, D.; Jagličić, Z.; Taffra, E.; Basletić, M.; Hamzić, A.; Klaser, T.; Skoko, Ž.; Salamon, K.; Kavre Piltaver, I.; et al. (2022.) *Grain-Size-Induced Collapse of Variable Range Hopping and Promotion of Ferromagnetism in Manganite $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$* . *Crystals* 12, 724.
- [8] Blundell, S. (2001.) *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 1. izdanje.
- [9] Živković, I. (2006.) *Magnetska dinamika rutenokuprata*.
- [10] Martien, D. (2001.) *Introduction to AC Susceptibility*.
- [11] Furić, M. (1992.) *Moderne eksperimentalne metode, tehnike i mjerenja u fizici*. Školska knjiga, Zagreb

- [12] Mugiraneza, S., Hallas, A.M. (2022.) *Tutorial: a beginner's guide to interpreting magnetic susceptibility data with the Curie-Weiss law*. Communications Physics 5.
- [13] Sudheendra, L., Raju, A.R., Rao, C.N.R. (2003.) *A systematic study of four series of electron-doped rare earth manganates, $Ln_xCa_{1-x}MnO_3$ ($Ln=La, Nd, Gd$ and Y) over the $x=0.02-0.25$ composition range*. <https://arxiv.org/abs/cond-mat/0205370>
- [14] Cao, L., Xie, D., Guo, M., Park, H.S., Fujita, T. (2007.) *Size and shape effects on Curie temperature of ferromagnetic nanoparticles*. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China 17.