

## خواص استاتیک و دینامیک مغناطیسی نانوذرات $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

علی رستم‌نژادی\* و محمدکاظم اسماعیل‌زاده

پژوهشکده الکتروسرام، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۹/۰۷ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۱/۲۰)

**چکیده** - در این تحقیق، نانوذرات  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  با میانگین اندازه بلورک‌های  $20 \text{ nm}$  نانومتر به روش سل-ژل ساخته شده‌اند. نمونه‌ها توسط پراش پرتو ایکس همراه با تحلیل ریتولد، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز ارزیابی شدند. خواص مغناطیسی استاتیک نانوذرات مانند مغناطش اشباع، ممان مغناطیسی مؤثر و کسر فاز فرومغناطیسی با روش‌های مختلف و با اندازه‌گیری حلقه پسماند مغناطیسی در دمای اتاق بررسی شده است. خواص دینامیک مغناطیسی نانوذرات با اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی متناوب برحسب دما و در بسامدهای مختلف بررسی شده است. از مدل‌های نیل-برون، وگل-فولچر و مدل بحرانی کند شدن آرام و کمیت‌های تجربی برای تمایز رفتار ابر پارامغناطیسی و شیشه ابر اسپینی در نانوذرات استفاده شده است. از ارزیابی داده‌های تجربی با مدل‌های ذکر شده، زمان واهلش، انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی و ثابت ناهمسانگردی مغناطیسی مؤثر تعیین شده است. نتایج به‌دست آمده رفتار ابر پارامغناطیس برهم‌کنشی را در بین نانوذرات LSMO پیشنهاد می‌کند.

واژه‌های کلیدی: منگنیت، سل-ژل، نانوذرات مغناطیسی، ابر پارامغناطیس، دینامیک مغناطیسی، پذیرفتاری مغناطیسی AC، ثابت ناهمسانگردی مغناطیسی، شیشه اسپینی.

## Static and Dynamic Magnetic Properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Nanoparticles

A. Rostamnejadi\* and M. K. Esmaeilzadeh

Electroceram Research Center, Malek Ashtar University of Technology,  
Shahin Shahr, Isfahan, Iran

**Abstract:** In this research, nanoparticles of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  with mean crystallite size of  $20 \text{ nm}$  have been prepared by sol gel method. The sample has been characterized by X-Ray Diffraction (XRD) using Rietveld refinement, Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. The static magnetic properties such as saturation magnetization, effective magnetic moment and ferromagnetic phase fraction of the nanoparticles are determined by different techniques using magnetic hysteresis loop at room temperature. The magnetic dynamic properties of crystals are studied by measuring AC magnetic susceptibility versus temperature at different frequencies. Néel-Brown, Vogel-Fulcher, critical slowing down models and empirical parameters are used to distinguish between superparamagnetic and superspin glass behaviour in the nanoparticles. By fitting the experimental data with the models, relaxation time, critical view, magnetic anisotropy energy and effective magnetic anisotropy constant have been estimated. The obtained results support the presence of interacting superparamagnetic behaviour between magnetic nanoparticles of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ .

**Keywords:** Manganite; Sol-Gel, Magnetic Nanoparticles, Superparamagnetism, Magnetic Dynamics, AC Magnetic Susceptibility, Magnetic Anisotropic, Superspin glass.

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: rostamnejadi@gmail.com

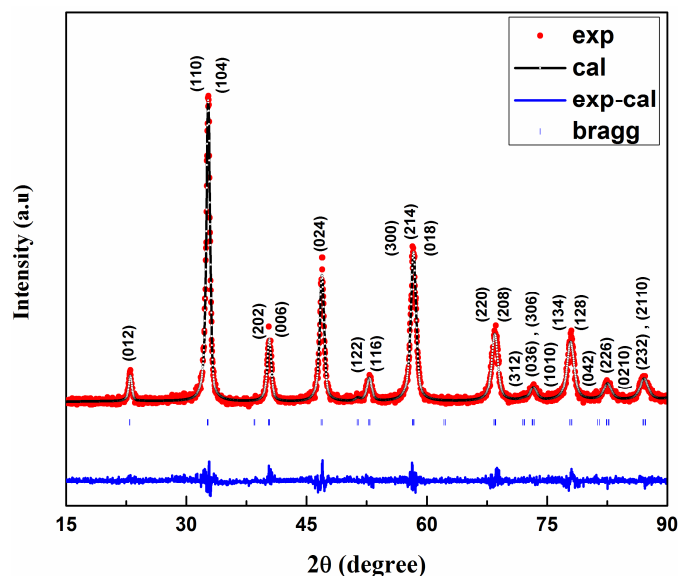
در حالت دینامیکی می‌تواند متفاوت باشد. در برهم‌کنش‌های ضعیف، معمولاً رفتار ابرپارامغناطیسی دیده می‌شود. در حالت ابرپارامغناطیسی مغناطش ذرات بر اثر انرژی گرمایی در بین راستاهای آسان مغناطیسی نوسان می‌کند. هنگامی که انرژی گرمایی برای غلبه کردن بر انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی کافی نباشد، مغناطش نانوذرات در جهت‌های کاتوره‌ای یخ می‌زنند که در این حالت سیستم در حالت بلوکه شده قرار دارد. هنگامی که برهم‌کنش بین نانوذرات قوی باشد، ممان مغناطیسی نانوذرات همانند سیستم‌های شیشه اسپینی معمولی رفتار می‌کنند [۲۰-۲۲]. در این حالت به‌خاطر وجود برهم‌کنش بی‌نظم در بین نانوذرات، ابراسپین‌های آنها به‌صورت جمعی در حالت شیشه ابراسپینی قرار می‌گیرند.

در این تحقیق خواص مغناطیسی استاتیک و دینامیک در نانوذرات  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  با اندازه‌گیری مغناطش و پذیرفتاری مغناطیسی متناوب بررسی شده است. در این بررسی‌ها نتایج تجربی با مدل‌های نظری مختلف ارزیابی شده‌اند و کمیت‌های مهم مغناطیسی از قبیل مغناطش اشباع، انرژی و ثابت ناهمسانگردی مغناطیسی، ممان مغناطیسی مؤثر نانوذرات، کسر فاز فرومغناطیسی و زمان واهلش محاسبه شده است. بررسی نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات فرومغناطیس  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  در دمای اتاق دارای رفتار ابرپارامغناطیس برهم‌کنشی با دمای قفل‌شدگی پایین‌تر از دمای اتاق هستند و گزینه مناسبی برای کاربردهای پزشکی می‌باشند.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از روش سل-ژل برای تهیه نانوذرات  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSMO) به طریق سیترات-ژل استفاده شده است [۱۱ و ۱۹]. با این روش می‌توان محصولی با همگنی و خلوص بالا و اندازه ذرات کوچک تولید کرد. در این روش از نیترات‌های فلزی  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ، سیتریک اسید و اتیلن‌گلیکول به‌عنوان عامل‌های کمپلکس‌ساز و پلیمریزه‌کننده استفاده می‌شود. از نسبت مولی ۱، ۳

نانوذرات مغناطیسی به‌دلیل تحقیقات پایه‌ای و کاربردهای مختلف از قبیل حافظه‌های مغناطیسی، سنسورهای مغناطیسی، فروسیال‌ها و کاربردهای پزشکی مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند [۱ و ۲]. پس از کشف اثر مغناطی مقاومت فوق‌العاده بزرگ، منگنیت‌های پروسکایتی با فرمول شیمیایی  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۳-۹]. هنگامی که اندازه ذرات این مواد در مقیاس نانومتر باشد، خواص کم نظیری مانند مغناطی مقاومت بین دانه‌های بزرگ، اسپین-شیشه سطحی و خاصیت ابرپارامغناطیس، بهبود اثر مگتوکالریک و بایاس تبدیلی نسبت به نمونه‌های لایه نازک و تک بلور از خود نشان می‌دهند [۱۰-۱۲]. ترکیب  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  در بین منگنیت‌ها به‌خاطر اینکه دارای بالاترین دمای کوری است، از اهمیت خاصی برخوردار است. خواص فیزیکی این منگنیت بستگی زیادی به مقدار آرایش Sr دارد. تک بلور آن در آرایش‌های خیلی کم،  $0 \leq x \leq 0.1$ ، به لحاظ الکتریکی رفتار عایق گونه و به لحاظ مغناطیسی پادفرومغناطیس است. در حالی که در آرایش‌های  $0.17 \leq x \leq 0.1$  رفتار عایق گونه فرومغناطیسی و در آرایش‌های  $0.5 \leq x \leq 0.18$  رفتار فلز گونه فرومغناطیسی دارد [۱۰، ۱۳-۱۶]. همچنین در برخی موارد حالت‌های با جدایی فاز، نظم بار و نظم اربیتالی در این ترکیب مشاهده شده است. در این حالت چند فاز الکتریکی و یا مغناطیسی مجزا از هم به‌طور هم‌زمان وجود دارند [۴، ۱۷ و ۱۸]. نانوذرات تک حوزه مغناطیسی LSMO برای کاربردهای پزشکی مانند درمان سرطان، دارورسانی و وضوح تصویر در تصویربرداری تشدید مغناطیسی (MRI) بسیار مناسب می‌باشند. اندازه تک حوزه‌ای شدن نانوذرات منگنیت‌ها حدود ۸۰ نانومتر تخمین زده می‌شود [۱۹]. در نانوذرات فرومغناطیسی حالت‌هایی در رفتار جمعی اسپین‌های نانوذرات وجود دارد که در آنها اسپین یون‌های تشکیل دهنده نانوذره تشکیل یک اسپین بزرگ به نام ابراسپین می‌دهند. در بین نانوذرات مغناطیسی، برهم‌کنش‌هایی با منشأ دوقطبی-دوقطبی مغناطیسی و یا برهم‌کنش تبدیلی سطحی می‌تواند وجود داشته باشد. بسته به میزان برهم‌کنش بین نانوذرات، رفتار مغناطیسی آنها



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات LSMO همراه با تحلیل ریتولد آن (صفحات براگ بر مبنای سیستم شش گوشه‌ی نمادگذاری شده‌اند)

مغناطیس سنج ارتعاشی ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر اندازه‌گیری شده است. پذیرفتاری مغناطیسی متناوب برحسب دما و در بسامدهای مختلف توسط دستگاه پذیرفتاری سنج متناوب ساخت شرکت لیک شور مدل ۷۰۰۰ اندازه‌گیری شده است.

### ۳- نتایج

#### ۳-۱- خواص ساختاری

برای اطمینان از تشکیل فاز بلوری و عدم وجود ناخالصی در نمونه از پراش پرتو ایکس در دمای اتاق همراه با تحلیل ریتولد آن به کمک نرم‌افزار FULLPROF استفاده شده است. در شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه همراه با تحلیل ریتولد آن نشان داده شده است. از شکل (۱) دیده می‌شود که نمونه با ساختار پروسکایتی تشکیل شده و فاز ناخالصی قابل مشاهده‌ای در آن وجود ندارد. تحلیل ریتولد نمونه نشان می‌دهد که نانوذرات LSMO دارای ساختار لوزی وجه با گروه فضایی R $\bar{3}C$  است. همچنین از رابطه شرر که با فرمول زیر بیان می‌شود، برای تخمین اندازه بلورکها استفاده شده است [۲۳]:

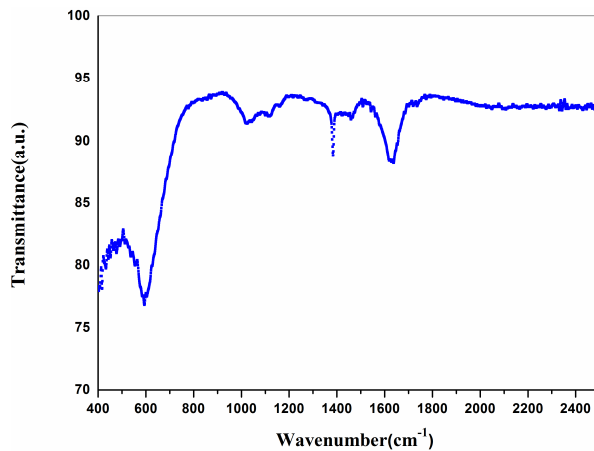
$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

و ۴ به ترتیب برای نیترات‌های فلزی، اسیدسیتریک و اتیلن گلیکول استفاده شده است. ابتدا نیترات‌های فلزی را در آب مقطر حل کرده و دمای محلول را با استفاده از همزن مغناطیسی به ۷۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسانیم. محلول اسیدسیتریک، اتیلن گلیکول و آب مقطر را با مقدار وزنی مورد نظر جداگانه تهیه و در ادامه با محلول نیترات‌های فلزی مخلوط می‌کنیم. محلول نهایی در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد حرارت‌دهی می‌شود تا پس از تبخیر مواد فرار محلولی شفاف به دست آید. با گذشت زمان و ثابت نگه‌داشتن دما محلول به یک ژل زرد رنگ تبدیل می‌شود. پس از این فرآیند ژل به دست آمده در دمای حدود ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد خشک می‌شود. پودر حاصل در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت پنج ساعت پخت داده می‌شود و در نهایت نانوذرات LSMO تشکیل می‌شوند. از آنالیزهای پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> (XRD) برای اطمینان از تشکیل فاز بلوری و همچنین تعیین خواص ساختاری استفاده شده است. طیف عبور با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه<sup>۲</sup> (FTIR) اندازه‌گیری شده است. به منظور تعیین اندازه ذرات از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان گسیلی<sup>۳</sup> (FE-SEM) استفاده شده است. مغناطش نمونه برحسب میدان اعمالی توسط

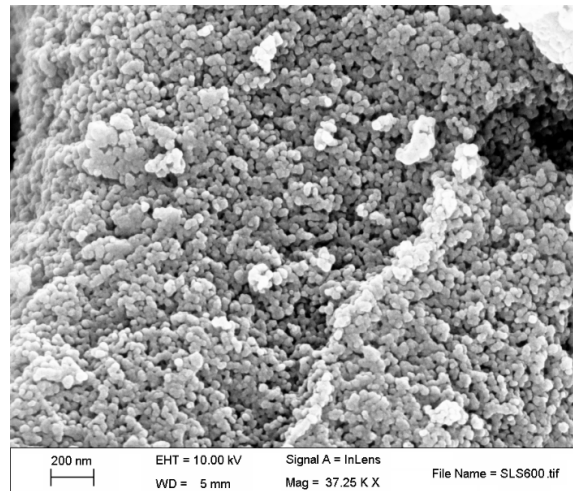
جدول ۱- ثابت‌های شبکه (a، b و c)، اندازه بلورک‌ها و پارامترهای تعیین کننده کیفیت تحلیل رینولد ( $R_p$ ،  $R_{exp}$ ،  $\chi^2$ ) برای

نانوذرات LSMO با ساختار لوزی وجه و گروه فضایی  $R\bar{3}C$

کمیت	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$\chi^2$	$d_{sh}$ (nm)	$d_{FESEM}$ (nm)
مقدار	۵/۴۸۴۳	۵/۴۸۴۳	۱۳/۴۲۳۹	۱۰/۱	۱۳/۸	۱۲/۵۳	۱/۲۱	۲۰	۲۰



شکل ۳- طیف عبوری مادون قرمز تبدیل فوریه از نانوذرات LSMO



شکل ۲- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از

نانوذرات LSMO

برساتی متر مربوط به ماده  $KBr.H_2O$  است که از آن برای رقیق‌سازی و قالب‌گیری نمونه استفاده می‌شود. هنگامی که نمونه در دمای بالاتر تکلیس شود، ترکیب  $SrCO_3$  تجزیه می‌شود. همچنین دیده می‌شود که قله‌های مشاهده شده در اطراف ۴۰۰ و ۶۰۰ برساتی متر مربوط به مدهای فنونی کششی و خمشی در هشت وجهی  $MnO_6$  هستند. مد کششی مربوط به تغییر طول پیوند  $Mn-O-Mn$  و مد خمشی ناشی از تغییر در زاویه پیوندی  $Mn-O-Mn$  در هشت‌وجهی ساختار پروسکایتی است [۱۹، ۲۴ و ۲۵]. وجود دو مد فوق نشان‌دهنده تشکیل فاز پروسکایتی است که در توافق خوبی با نتایج به‌دست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه است.

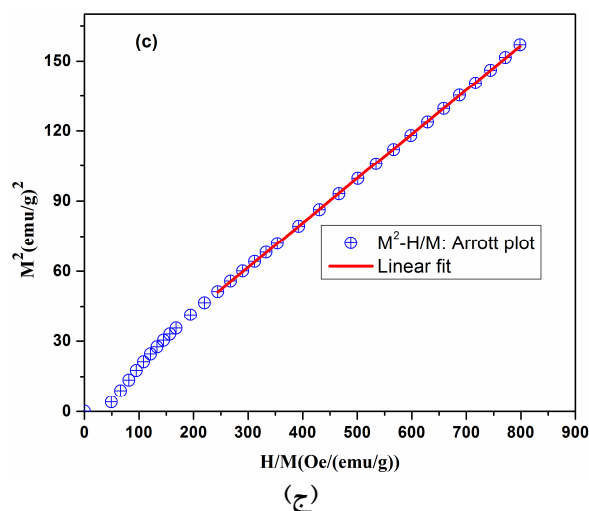
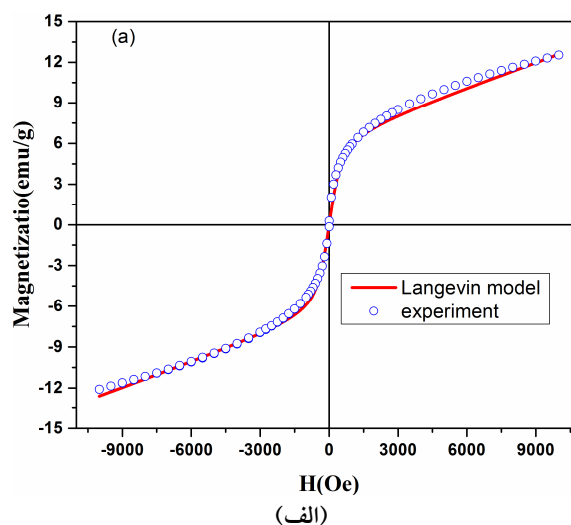
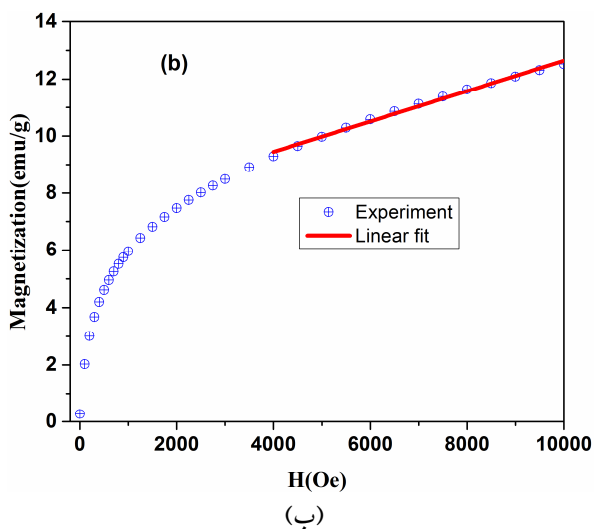
### ۳-۲- خواص مغناطیسی

#### ۳-۲-۱- مغناطش

حلقه پسماند مغناطیسی نمونه با اندازه‌گیری مغناطش برحسب میدان اعمالی و در دمای اتاق، در شکل (۴) نشان داده شده

در این رابطه،  $d$  اندازه بلورک،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $k$  یک کمیت وابسته به شکل ذرات است که برای ذرات کروی شکل  $0.9/\theta$  می‌باشد،  $\beta$  پهنای قله پراش برحسب رادیان و  $\theta$  زاویه پراش می‌باشد. با استفاده از این روش، اندازه بلورک حدود ۲۰ نانومتر تخمین زده می‌شود. ثابت‌های شبکه همراه با سایر کمیت‌های مربوط به تحلیل رینولد نمونه که بر مبنای سیستم شش‌گوشی محاسبه شده‌اند، در جدول (۱) آورده شده‌اند. در شکل (۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان گسیلی از نمونه نشان داده شده است. از این شکل دیده می‌شود که توزیع اندازه ذرات نسبتاً یکنواخت و ذرات تقریباً کروی شکل و اندازه میانگین آنها حدود ۲۰ نانومتر می‌باشد.

شکل (۳) طیف عبوری مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) از نانوذرات LSMO را در بازه ۵۰۰ تا ۲۵۰۰ برساتی متر نشان می‌دهد. در این شکل، قله‌های جذب در ۸۶۰ و ۱۴۵۰ برساتی متر مربوط به ترکیب  $SrCO_3$  است [۱۹]. قله جذب در ۱۶۵۰



شکل ۴- الف) حلقه پسماند مغناطیسی نمونه و برازش یافته آن با مدل لانژوین اصلاح شده، ب) مغناطش برحسب میدان اعمالی و برازش یافته با آن با مدل خطی در میدان‌های بزرگ، ج) منحنی آروت نمونه و برازش یافته خطی آن در میدان‌های مغناطیسی بزرگ

رابطه اصلاح شده لانژوین به صورت زیر نوشته می شود [۲۶]:

$$M(T, H) = n\mu \left( \coth\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu B} \right) + \chi H = M_S L\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) + \chi H \quad (2)$$

برازش یافته منحنی مغناطش در دمای اتاق با رابطه فوق در شکل (۴- الف) نیز رسم شده است. انطباق داده‌های تجربی با مدل لانژوین تعمیم یافته، حکایت از رفتار ابرپارامغناطیسی این نانوذرات دارد. از این مدل برای مغناطش اشباع و پذیرفتاری مغناطیسی استاتیک در میدان‌های بزرگ، به ترتیب مقادیر

است. در شکل (۴) دیده می شود که در دمای اتاق مقدار میدان وادارندگی و مغناطش باز مانده صفر است. به عبارت دیگر پسماند مغناطیسی در حلقه پسماند نمونه وجود ندارد. این رفتار یکی از مشخصه سیستم‌های ابرپارامغناطیسی است. مغناطش نانوذرات ابرپارامغناطیس در دماهای بالاتر از دمای قفل شدگی، با رابطه لانژوین ارزیابی می شود. به دلیل وجود اثرات سطحی و فرایندهای شبیه به رفتار پارامغناطیسی در نانوذرات فرومغناطیسی، یک جمله خطی نیز به آن تابع اضافه می شود. اثر این جمله خطی در میدان‌های بزرگ تر دیده می شود. در نتیجه

وجود فاز فرومغناطیسی همراه با فاز پارامغناطیسی در دمای اتاق می‌باشند. مقدار مغناطش اشباع نانوذرات را می‌توان با استفاده از رابطه زیر، از مغناطش نمونه در میدان‌های مغناطیسی بزرگ حساب کرد [۲۶]:

$$M(T, H) = M_s(T) + \chi H \quad (۳)$$

در این رابطه،  $M_s$  مغناطش اشباع و  $\chi$  پذیرفتاری مغناطیسی در میدان‌های بزرگ است. همان‌گونه که در شکل (۴-ب) نشان داده شده است، قسمت مغناطش در میدان‌های بزرگ را با این رابطه خطی برازش می‌دهیم. از محل برخورد آن خط با محور مغناطش، مغناطش اشباع حساب می‌شود. با استفاده از این تقریب خطی، برای مغناطش اشباع و پذیرفتاری خطی (پارامغناطیسی) به ترتیب مقادیر  $M_s = ۷/۳ \text{ emu/g}$  و  $\chi = ۵ \times 10^{-۵}$  به دست می‌آید که در توافق با نتایج به دست آمده از مدل لانژوین اصلاح شده است. از نظریه میدان میانگین و روشی موسوم به روش بانرجی<sup>۴</sup> به طور گسترده‌ای برای تعیین مرتبه گذار فازهای مغناطیسی و خواص مغناطیسی استفاده می‌شود [۲۷]. این روش تلفیقی از روش لاندائو-لیفشیتز<sup>۵</sup> و بین-رودیل<sup>۶</sup> است که بر پایه اندازه‌گیری مغناطش استاتیک برحسب میدان مغناطیسی در دماهای نزدیک به دمای گذار است [۲۸ و ۲۹]. انرژی آزاد یک سیستم مغناطیسی در حضور میدان اعمالی را می‌توان به شکل زیر نوشت [۲۶]:

$$F(T, M) = a_0 + \frac{a_1}{2} M^2 + \frac{a_2}{4} M^4 - HM \quad (۴)$$

از شرط کمینه شدن انرژی آزاد، معادله حالت برای جسم فرومغناطیسی را می‌توان به دست آورد [۲۶]:

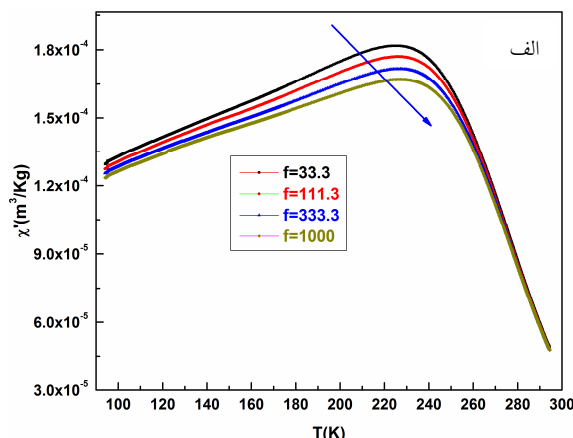
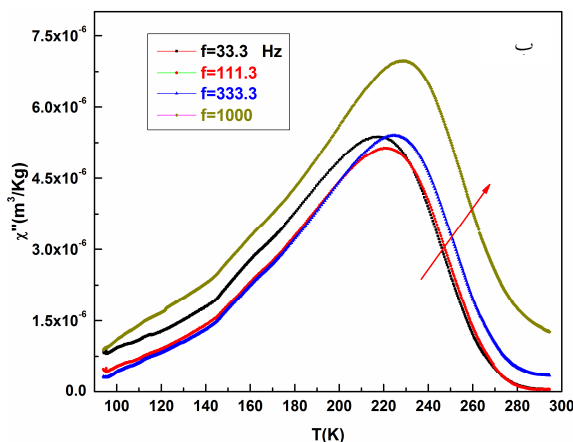
$$\frac{H}{M} = a_1 + a_2 M^2 \quad (۵)$$

در عمل از رسم  $H/M$  برحسب  $M^2$  و از روی علامت شیب آن مرتبه گذار مشخص می‌شود. طبق معیار بانرجی، شیب مثبت نشان‌دهنده گذار فاز مرتبه دوم و شیب منفی نشان‌دهنده گذار فاز مرتبه اول است [۲۹]. از رسم منحنی‌های آروت<sup>۷</sup> (رسم  $H/M$  برحسب  $M^2$ ) و از روی علامت شیب آنها در دماهای

نزدیک به دمای گذار، مرتبه گذار فاز تعیین می‌شود. اگر سیستم مغناطیسی از نظریه میدان میانگین پیروی کند، منحنی‌های آروت به صورت خطوط موازی به هم خواهند بود و در صورت انحراف از آن، به صورت خط راست نبوده و با هم نیز موازی نیستند. علاوه بر این، می‌توان مغناطش خودبه‌خودی و پذیرفتاری اولیه را از روی آن محاسبه کرد. در این روش باید توجه داشت که به علت ناهمگنی در مواد مغناطیسی تمام قسمت‌های منحنی آروت به صورت خطی در نمی‌آیند. در این حالت از قسمت میدان‌های بزرگ در منحنی آروت استفاده می‌شود. در شکل (۴-ج) منحنی آروت برای نانوذرات LSMO در دمای اتاق رسم شده است. همان‌گونه که در شکل (۴-ج) نشان داده شده است، از برازش قسمت خطی آن با یک خط راست می‌توان مغناطش خودبخودی و پذیرفتاری مغناطیسی اولیه را تقریب زد. مقدار مغناطش خودبخودی به دست آمده از این روش برای نانوذرات LSMO  $M_{sp} = ۲/۲ \text{ emu/g}$  می‌باشد. وجود مغناطش خودبخودی و همچنین شیب مثبت در منحنی آروت نشان‌دهنده وجود فاز فرومغناطیسی در دمای اتاق در نانوذرات LSMO است. ممان مغناطیسی ناشی از اسپین‌های یون‌های مغناطیسی را می‌توان به صورت نظری محاسبه کرد. در ترکیب  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  نسبت یون‌های مغناطیسی  $\text{Mn}^{3+}$  و  $\text{Mn}^{4+}$  به صورت  $1-x$  و  $x$  و اسپین آنها به ترتیب  $S_1 = ۲$  و  $S_2 = ۳/۲$  است. با توجه به اینکه در فلزات واسطه لایه  $3d$  آخرین لایه نیمه‌پر است و به صورت مستقیم تحت اثر میدان بلوری قرار می‌گیرد، اندازه حرکت زاویه‌ای مدارای به شدت در آنها فرونشانده می‌شود [۳]. بنابراین در منگنایت  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  فقط سهم اسپینی مربوط به یون‌های  $\text{Mn}^{3+}$  و  $\text{Mn}^{4+}$  در ممان مغناطیسی وجود دارد و حداکثر مقدار میانگین تئوری آن با رابطه زیر بیان می‌شود [۳]:

$$\mu_{th} = 4(1-x)\mu_B + 3x\mu_B = (4-x)\mu_B \quad (۶)$$

در نتیجه میانگین ممان مغناطیسی در ترکیب  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ،  $۳/۸\mu_B$  است. با داشتن جرم مولی و مغناطش به‌طور تجربی نیز می‌توان ممان مغناطیسی هر ترکیب را برحسب مگنتون



شکل ۵- (رنگی در نسخه الکترونیکی) پذیرفتاری مغناطیسی متناوب نمونه برحسب دما و در بسامدهای مختلف:

الف) قسمت حقیقی و ب) قسمت موهومی

از بررسی‌های ساختاری دیدیم که قطر میانگین نانوذرات حدود ۲۰ نانومتر است در نتیجه شعاع هسته معادل فاز فرومغناطیسی حدود ۴/۳ نانومتر و ضخامت لایه غیرفرومغناطیسی آن ۵/۷ نانومتر است.

### ۳-۲-۲- دینامیک مغناطیسی

برای بررسی خواص مغناطیسی نمونه در حالت دینامیکی از اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی متناوب برحسب دما و در بسامدهای مختلف استفاده می‌کنیم. در این اندازه‌گیری، از یک میدان مغناطیسی متناوب با دامنه ۸۰ A/m و یک میدان مغناطیسی ثابت بایاس شده به اندازه ۸ A/m استفاده می‌شود. در شکل (۵) قسمت‌های حقیقی،  $\chi'$ ، و موهومی،  $\chi''$ ، پذیرفتاری مغناطیسی نمونه برحسب دما و در بسامدهای مختلف نشان داده شده است. از شکل (۵) دیده می‌شود که دمای کوری نمونه بالاتر از دمای اتاق می‌باشد. دمای کوری نمونه کپه‌ای این ترکیب حدود ۳۳۰ کلوین است [۳]. همچنین در دماهای حدود ۲۲۵ کلوین قله‌ای در منحنی پذیرفتاری مغناطیسی دیده می‌شود که مقدار آن با تغییر بسامد اعمالی، تغییر می‌کند. معمولاً با افزایش بسامد مقدار  $\chi'$  کاهش و مقدار  $\chi''$  افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش بسامد، دمای قله مشاهده شده در منحنی  $\chi''$  به سمت دماهای بالاتر جابه‌جا

بهر  $\mu_B$  به دست آورد. اگر جرم مولی ترکیب  $M$  (g/mol)، عدد آووگادرو  $N_A$  و مغناطش  $\sigma$  (Am<sup>۲</sup>/kg) باشد، آنگاه ممان مغناطیسی برحسب  $\mu_B$  بر واحد فرمول شیمیایی به صورت زیر داده می‌شود [۲۶]:

$$m(\mu_B) = \frac{\sigma M}{1000 N_A \mu_B} = \frac{\sigma M}{5585} \quad (7)$$

از رابطه فوق می‌توان ممان مغناطیسی مؤثر بر واحد یون‌های مغناطیسی منگنز را حساب کرد. جرم مولی  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ ، ۲۳۱/۵۴۸ g/mole است. همچنین دیدیم که مغناطش اشباع نمونه در دمای اتاق حدود  $\nu$  (Am<sup>۲</sup>/kg) است. در نتیجه مقدار ممان مغناطیسی مؤثر بر واحد فرمول ترکیب LSMO در دمای اتاق حدود  $0.3 \mu_B / Mn$  است. بنابراین، سهم فاز فرومغناطیسی در نانوذرات LSMO در دمای اتاق حدود ۸٪ مقدار نظری است. با داشتن سهم فاز فرومغناطیسی می‌توان حجم فاز فرومغناطیسی، ضخامت لایه غیرمغناطیسی سطحی و همچنین انرژی برهم‌کنش دو قطبی-دوقطبی در بین نانوذرات را حساب کرد. به این منظور فرض می‌کنیم نانوذرات فرومغناطیسی دارای ساختار هسته-پوسته باشند که در آن هسته فرومغناطیسی توسط یک پوسته غیر فرومغناطیسی احاطه شده است. ابتدا از رابطه زیر می‌توان حجم معادل فاز فرومغناطیسی را محاسبه کرد [۲۶]:

$$\frac{V_{FM}}{V_{particle}} = \frac{m_{sp}}{3/8} \quad (8)$$

می‌شود. مشاهدات ذکر شده از ویژگی‌های مواد ابرپارامغناطیس می‌باشد. دمایی که در آن پذیرفتاری بیشتری مقدار را دارد، دمای قله، به دمای بلوکه شدن  $T_B$  مشهور است. در این دما انرژی گرمایی با انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی مساوی است. در دماهای پایین‌تر از دمای بلوکه شدن، انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی غالب بوده و جهت مغناطش برای ذرات مغناطیسی تک‌حوزه‌ای، در یک راستای ثابت، محور آسان، به‌طور ثابت قرار می‌گیرد. در دماهای بالاتر از دمای بلوکه شدن، انرژی گرمایی،  $k_B T$ ، بیشتر از انرژی ناهمسانگردی است و جهت مغناطش ذرات به‌صورت کاتوره‌ای در بین دو جهت در راستای آسان نوسان می‌کند. در این حالت سیستم نانوذر مغناطیسی در حالت ابرپارامغناطیس قرار دارد. حالت ابرپارامغناطیس مربوط به مجموعه‌ای از نانوذر مغناطیسی است که ذرات آن به‌صورت تک حوزه مغناطیسی باشند. در این حالت که در دمای پایین‌تر از دمای کوری رخ می‌دهد، هر کدام از نانوذر دارای نظم فرومغناطیسی هستند اما کل سیستم ساخته شده از آنها دارای مغناطش خالصی در غیاب میدان خارجی نیست. به‌عبارت دیگر سیستم ابرپارامغناطیس مشابه یک پارامغناطیس معمولی است با این تفاوت که در آنها به جای اسپین یون‌های مغناطیسی، ابراسپین نانوذر مغناطیسی قرار می‌گیرد. ممان مغناطیسی یک نانوذر فرومغناطیسی در حالت ابرپارامغناطیس بین  $10^3$  تا  $10^5$  برابر ممان مغناطیسی یک یون مغناطیسی است. برای بررسی بیشتر رفتار ابرپارامغناطیس و حالت شیشه اسپینی از مدل‌های تئوری مختلفی استفاده می‌شود. معمولاً دو کمیت تجربی  $c_1$  و  $c_2$  برای دسته‌بندی و تمایز مواد ابرپارامغناطیس از مواد شیشه اسپینی به‌کار برده می‌شوند این دو کمیت که از منحنی‌های پذیرفتاری مغناطیسی متناوب استخراج می‌شوند، به‌صورت زیر تعریف می‌شوند [۲۶]:

$$c_1 = \frac{\Delta T_f}{T_f \Delta(\log_{10} f)} \quad (9)$$

$$c_2 = \frac{T_f - T_0}{T_f} \quad (10)$$

در اینجا  $\Delta T_f$  تفاوت بین دماهای است که در بازه بسامدی

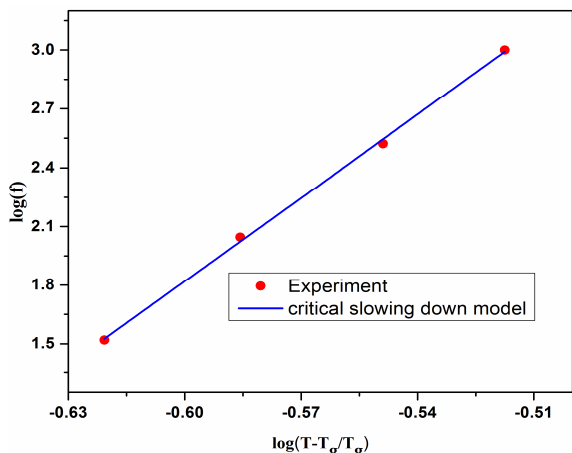
$\Delta(\log_{10} f)$  اندازه‌گیری شده‌اند.  $T_f$  دمای بلوکه شدن میانگین در بسامد  $f$  است.  $T_0$  یک دمای مشخصه است که از مدل وگل-فولچر به‌دست می‌آید. مقدار  $c_1$  که از هر مدلی مستقل است، تغییرات دمای بلوکه شدن با بسامد را نشان می‌دهد. مقدار  $c_2$  برای مقایسه تغییرات  $T_f$  در بین سیستم‌های مختلف مناسب است. برای سیستم‌های ابرپارامغناطیس غیربرهم‌کنشی  $c_1 \approx 0.1$  و  $c_2 \approx 1$  است، در حالی که برای سیستم‌های با برهم‌کنش قوی،  $c_1 \approx 0.01$  و  $c_2 \approx 0.1$  است [۳۱ و ۳۰]. مقادیر کمیت‌های  $c_1$  و  $c_2$  با افزایش برهم‌کنش بین نانوذر مغناطیسی کاهش می‌یابد. برای نانوذر  $LSMO$  مقادیر به‌دست آمده برای  $c_1$  و  $c_2$  به ترتیب  $0.03$  و  $0.45$  است که نشان‌دهنده وجود برهم‌کنش متناهی مغناطیسی در بین نانوذر است.

برای نانوذر مغناطیسی غیربرهم‌کنشی، وابستگی بسامد دمای بلوکه شدن با مدل نیل-برون داده می‌شود [۳۱ و ۳۰]:

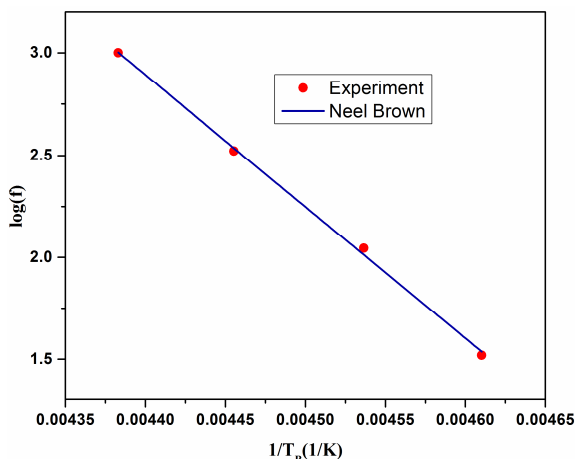
$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E_a}{k_B T}\right] \quad (11)$$

در این رابطه  $\tau_0$  به بسامد پرش مغناطش در بین دو جهت در راستای محور آسان مربوط می‌شود. برای سیستم‌های ابرپارامغناطیس  $\tau_0$  در بازه  $10^{-13}$  تا  $10^{-9}$  ثانیه قرار دارد [۳، ۸، ۳۸ و ۵۲]. زمان واهلش است  $\tau$  از طریق رابطه  $\tau = \frac{1}{f}$  به بسامد اندازه‌گیری مربوط می‌شود. در غیاب میدان مغناطیسی خارجی انرژی ناهمسانگردی  $E_a = K_{ef} V \sin^2 \theta$  که در این رابطه  $K_{ef}$  ثابت ناهمسانگردی مغناطیسی،  $\theta$  زاویه بین جهت آسان نانوذر و مغناطش آن است. در شکل (۶) برازش یافته منحنی نیل-برون با داده‌های تجربی نشان داده شده است. از برازش دادن نتایج به‌دست آمده در منحنی "x" با رابطه نیل-برون، مقدار غیرفیزیکی  $\tau_0 \approx 10^{-32}$  s به‌دست می‌آید. این مقدار از مقادیر گزارش شده برای سیستم‌های ابرپارامغناطیس غیربرهم‌کنشی خیلی کوچک‌تر است. بنابراین در بین نانوذر  $LSMO$  برهم‌کنش قوی وجود دارد. برای سیستم‌های ابرپارامغناطیس غیر برهم‌کنشی دمای بلوکه شدن را می‌توان از رابطه زیر حساب کرد [۳۱ و ۳۰]:





شکل ۷- منحنی برازش داده شده داده‌های تجربی با مدل وگل- فولچر



شکل ۶- منحنی نیل برون و برازش یافته خطی آن برای نانوذرات LSMO

رابطه وگل- فولچر نشان داده شده است. از برازش داده‌ها با رابطه فوق، مقادیر  $T_0 = 120 \pm 20 \text{ K}$ ،  $\tau_0 = 1 \times 10^{-13} \text{ s}$  و  $E_a / k_B = 1000 \pm 20 \text{ K}$  به دست می‌آید. توافق داده‌های به دست آمده با مدل وگل- فولچر نشان‌دهنده این واقعیت است که پدیده‌ای که در  $T_B$  اتفاق می‌افتد مربوط به بلوکه شدن مجموعه‌ای از نانوذرات مغناطیسی نمونه LSMO است. علاوه بر این با استفاده از داده‌های به دست آمده از برازش فوق و با استفاده از حجم نانوذرات تعیین شده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی، مقدار ثابت ناهمسانگردی مؤثر  $K_{\text{eff}} \approx 3/4 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$  برای نانوذرات LSMO به دست می‌آید. این مقدار کمی بیشتر از مقدار گزارش شده برای ثابت ناهمسانگردی تک بلور و نانوذرات منگنایست  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  می‌باشد [۱۹ و ۳۲]. دلیل این افزایش می‌تواند ناشی از سایر ناهمسانگردی‌ها مثل ناهمسانگردی شکل، ناهمسانگردی سطحی و یا برهم‌کنش بین ذرات باشد. برای بررسی امکان وجود رفتار شیشه اسپینی، از مدل بحرانی کند کردن آرام<sup>۸</sup> استفاده می‌کنیم. در این مدل وابستگی دمای بلوکه شدن به بسامد اعمالی توسط رابطه زیر داده می‌شود [۳۰]:

$$\tau = \tau_0 (T/T_g - 1)^{-z\nu} \quad (14)$$

(۱۲)  $T_B = \frac{KV}{25k_B}$

با تخمین حجم  $V$  نانوذرات از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی و با اطلاع از اینکه ثابت ناهمسانگردی بلوری برای تک بلور  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ،  $k = 1/8 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$  می‌باشد [۳۲]،  $T_B$  حدود ۲۰ کلوین به دست می‌آید. این دما خیلی کمتر از دمای قفل‌شدگی مشاهده شده برای نانوذرات LSMO است. این موضوع نیز نشان‌دهنده برهم‌کنش قوی بین نانوذرات LSMO و یا وجود ناهمسانگردی سطحی در آنها است که باعث افزایش سد پتانسیل مربوط به ناهمسانگردی مغناطیسی می‌شود. با افزایش برهم‌کنش، انرژی سد پتانسیل افزایش یافته و انرژی گرمایی بیشتری برای غلبه کردن بر آن مورد نیاز است [۱۹]. بنابراین دمای بلوکه شدن در حضور برهم‌کنش بین ذرات افزایش می‌یابد. برای نانوذرات مغناطیسی برهم‌کنشی، بستگی  $T_B$  به بسامد اعمالی توسط رابطه وگل- فولچر بیان می‌شود [۳۱]:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{E_a}{k_B(T - T_0)} \right] \quad (13)$$

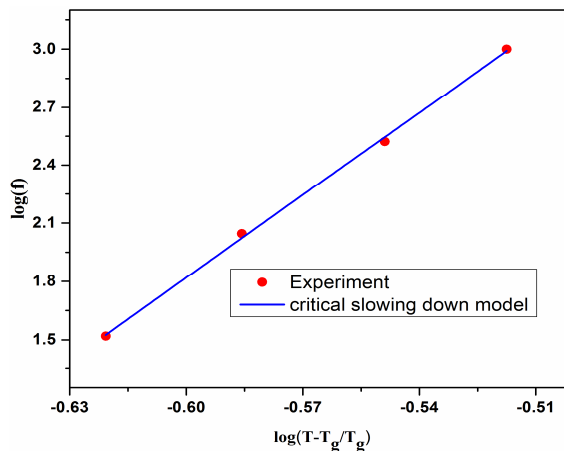
در این رابطه  $T_0$  یک دمای مؤثر است و  $T$  دمای مشخصه شروع بلوکه شدن (دمای قله در منحنی "x بر حسب دما) می‌باشد. در شکل (۷) منحنی برازش یافته داده‌های تجربی با

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات LSMO در حالت‌های استاتیک و دینامیکی اندازه‌گیری شد و با مدل‌های نظری ارزیابی شده است. کمیت‌های مهم مغناطیسی در حالت استاتیک مانند مغناطش اشباع، ممان مغناطیسی مؤثر و کسر فاز فرومغناطیسی با اندازه‌گیری مغناطش در دمای اتاق و با مدل‌های مختلف تعیین شده‌اند. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که فاز فرومغناطیسی در دمای اتاق در نانوذرات LSMO حدود ۸ درصد مقدار تئوری آن در دماهای پایین است. با اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی متناوب، خواص دینامیک مغناطیسی نانوذرات با مدل‌های نیل-برون، وگل-فولچر و مدل بحرانی کند شدن آرام و معیارهای تجربی ارزیابی شده‌اند. ثابت ناهمسانگردی مغناطیسی مؤثر به‌دست آمده دارای مقدار  $3/4 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$  می‌باشد. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که نانوذرات LSMO در دمای اتاق دارای فاز فرومغناطیسی هستند و در دماهای پایین تر از دمای اتاق دارای رفتار ابرپارامغناطیس برهم‌کنشی هستند که برای کاربردهای پزشکی مناسب می‌باشند.

#### تشکر و قدردانی

از آقایان دکتر هادی سلامتی، دکتر حسین احمدوند و دکتر علی قاسمی که در اندازه‌گیری‌های مربوط به پذیرفتاری مغناطیسی متناوب و مغناطش به ما کمک کرده‌اند، صمیمانه تشکر می‌شود.



شکل ۸- منحنی  $\log_2 f$  برحسب لگاریتم دمای کاهش یافته در نانوذرات LSMO که به‌صورت خطی برازش یافته است

در این رابطه  $T_g$  دمای گذار فاز شیشه اسپینی،  $\tau_0$  زمان واهلش ویژه،  $\nu$  نمای بحرانی برای طول همبستگی،  $\nu \approx (T/T_g - 1)^{-\nu}$  و  $Z$  یک نمای بحرانی است که زمان واهلش را از طریق رابطه  $\tau \propto \xi^Z$  به طول همبستگی مرتبط می‌کند. همان‌طور که در شکل (۸) نشان داده شده است، منحنی  $\log_2 f$  برحسب لگاریتم دمای کاهش یافته،  $\left(\frac{T-T_g}{T_g}\right)$ ، به‌صورت خطی برازش یافته است. برازش خطی به‌دست می‌آید، برای  $T_g = 175 \pm 5 \text{ K}$  کمیت‌های  $ZV \approx 14/2$  و  $\tau \approx 4 \times 10^{-11} \text{ s}$  از برازش داده‌های تجربی با مدل فوق به‌دست می‌آیند. مقادیر نوعی  $ZV$  و  $\tau_0$  برای سیستم‌های شیشه اسپینی به ترتیب بین  $7-12$  و  $10^{-13} - 10^{-9} \text{ s}$  است [۳۰]. انحراف نمای بحرانی  $ZV$  از مقادیر مورد انتظار نشان می‌دهد که در نانوذرات منگنایت  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  رفتار ابرپارامغناطیسی برهم‌کنشی رخ می‌دهد.

#### واژه‌نامه

1. X-ray diffraction (XRD)
2. furrier transform infrared (FTIR)
3. field emission scanning electron microscope (FESEM)
4. Banerjee
5. Landau-Lifshitz
6. Bean-Rodbell
7. Arrott plot
8. critical slowing down model

- Jönsson, P. E., "Superparamagnetism and Spin Glass Dynamics of Interacting Magnetic Nanoparticle Systems", *Advances in Chemical Physics*, Vol. 128, pp. 191-248, 2004.
- Gubin, SP., *MyiLibrary, Magnetic nanoparticles*, p. 483, Wiley Online Library; 2009.
- Coey, J., Viret, M., and Von Molnar, S., "Mixed-Valence Manganites", *Advances in Physics*, Vol. 58, pp. 571-697, 2009.
- Dagotto, E., *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance: the Physics of Manganites and Related Compounds*, p. 451, Springer Verlag; 2003.
- Dagotto, E., "Open Questions in CMR Manganites, Relevance of Clustered States and Analogies with other Compounds Including the Cuprates", *New Journal of Physics*, Vol. 7, p. 67, 2005.
- Haghiri-Gosnet, A., and Renard, J., "CMR Manganites: Physics, thin Films and Devices", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 36, pp. R127- R150, 2003.
- Rao, C. N. R. and Raveau, B., *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*, p. 351, World Scientific Publishing Co Inc., 1998.
- Siwach, P., Singh, H., and Srivastava, O., "Low Field Magnetotransport in Manganites", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 20, p. 273201, 2008.
- Rostamnejadi, A., "Dynamic Magnetic Properties of  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ ", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 29, pp. 2119-2125, 2016.
- Szewczyk, A., Szymczak, H., Wisniewski, A., Piotrowski, K., Kartaszynski, R., Kolesnik, S., Dabrowski, B., Kolesnik, S., and Bukowski, Z., "Magnetocaloric Effect in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  for  $x=0.13$  and  $0.16$ ", *Applied Physics Letters*, Vol. 77, pp. 1026-1028, 2000.
- Rostamnejadi, A., Venkatesan, M., Alaria, J., Boese, M., Kameli, P., Salamati, H., and Coey, J. M. D., "Conventional and Inverse Magnetocaloric Effects in  $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$  Nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, Vol. 110, p. 043905, 2011.
- Rostamnejadi, A., Venkatesan, M., Kameli, P., Salamati, H., and Coey, J., "Magnetocaloric Effect in  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  Manganite Above Room Temperature", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 323, pp. 2214-2218, 2011.
- Fujishiro, H., Ikebe, M., and Konno, Y., "Phase Transition to Antiferromagnetic State in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x < 0.5$ )", *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 67, pp. 1799-1800, 1998.
- Millis, A. J., Shraiman, B. I., and Mueller, R., "Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ", *Physical Review Letters*, Vol. 77, pp. 175-178, 1996.
- Chmaissem, O., Dabrowski, B., Kolesnik, S., Mais, J., Jorgensen, J. D., and Short, S., "Structural and Magnetic Phase Diagrams of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  and  $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ ", *Physical Review B*, Vol. 67, p. 094431, 2003.
- Szewczyk, A., Gutowska, M., and Dabrowski, B., "Specific Heat and Phase Diagram of Heavily Doped  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.45 \leq x \leq 1.0$ )", *Physical Review B*, Vol. 72, p. 224429, 2005.
- Li, R. W., Zhang, Z. R., Li, Q. A., Sun, J. R., Wang, G. J., Cheng, Z. H., Wang, Z. H., Zhang, S. Y., Han, B. S., and Shen, B. G., "Direct Observation of Phase Separation in  $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ ", *Journal of Applied Physics*, Vol. 92, p. 7404, 2002.
- Wu, J., and Lin, J., "Study on the Phase Separation of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  Nanoparticles by Electron Magnetic Resonance", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 304, pp. e7-e9, 2006.
- Rostamnejadi, A., Salamati, H., Kameli, P., and Ahmadvand, H., "Superparamagnetic Behavior of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  Nanoparticles Prepared via Sol-Gel Method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 321, pp. 3126-3131, 2009.
- Tsoi, G., Wenger, L., Senaratne, U., Tackett, R., Buc, E., Naik, R., Vaishnava, P. P., and Naik, V., "Memory Effects in a Superparamagnetic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  System", *Physical Review B*, Vol. 72, p. 014445, 2005.
- Sankar, C. R., and Joy, P., "Superspin Glass Behavior of a Nonstoichiometric Lanthanum Manganite  $\text{LaMnO}_{3.13}$ ", *Physical Review B*, Vol. 72, p. 132407, 2005.
- Bedanta, S., and Kleemann, W., "Supermagnetism", *Journal Physics D: Applied Physics*, Vol. 42, p. 013001, 2009.
- Cullity, B. D., and Stock, S., *Elements of X-ray Diffraction*, p. 659, Prentice Hall; 2002.
- Li, K., Cheng, R., Wang, S., and Zhang, Y., "Infrared Transmittance Spectra of the Granular Perovskite", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 10, pp. 4315-4322, 1998.
- Nagabhushana, B., Chakradhar, R. S., Ramesh, K., Prasad, V., Shivakumara, C., and Chandrappa, G., "Magnetoresistive Studies on Nanocrystalline  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$  Manganite", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 403, p. 3360, 2008.
- Coey, J. M. D., *Magnetism and Magnetic Materials*, p. 633, Cambridge University Press; 2010.
- Banerjee, B., "On a Generalised Approach to First and Second Order Magnetic Transitions", *Physics Letters*, Vol. 12, p. 16, 1964.
- Bean, C., and Rodbell, D., "Magnetic Disorder as a First-Order Phase Transformation", *Physical Review*, Vol. 126, pp. 104-115, 1962.

29. Mira, J., Rivas, J., Rivadulla, F., Vázquez-Vázquez, C., and López-Quintela, M., "Change from First-to Second-Order Magnetic Phase Transition in  $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}, \text{Sr})_{1/3}\text{MnO}_3$  Perovskites", *Physical Review B*, Vol. 60, pp. 2998-3001, 1999.
30. Dormann, J., Fiorani, D., and Tronc, E., "Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems", *Advances in Chemical Physics*, Vol. 98, pp. 283-494, 1997.
31. Dormann, J., Fiorani, D., and Tronc, E., "On the Models for Interparticle Interactions in Nanoparticle Assemblies: Comparison with Experimental Results", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 202, No. 1, pp. 251-267, 1999.
32. Suzuki, Y., Hwang, H., Cheong, S., Siegrist, T., Van Dover, R., Asamitsu, A., and Tokura, Y., "Magnetic Anisotropy of Doped Manganite Thin Films and Crystals", *Journal of Applied Physics*, Vol. 83, pp. 7064-7066, 1998.