$Eu_{2-x}Pb_{x}Ru_{2}O_{7}$ 中的金属-绝缘体相变和 自旋玻璃态行为*

邱梅清 方明虎

(浙江大学物理系 杭州 310027) (2006年1月18日收到 2006年3月9日收到修改稿)

通过对 Eu_{2-x}Pb_xRu₂O₅(x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 和 1.8)系列样品的结构、电阻和磁化率的观测,结果 发现,随着 Pb 替代浓度 x 值的增加,样品的电阻率逐渐减小,系统在 x = 0.8 附近发生了金属-绝缘体(M-I)相变; Ru⁴⁺的局域磁矩及其自旋玻璃冻结温度 T_{G} 也随之降低.在该体系中,Pb²⁺对 Eu³⁺的部分替代使样品中载流子浓 度增加,Pb 的 6p 能带与 Ru 4d 电子的 T_{2g} 能带混合,能带得以拓宽,Ru 4d 电子的巡游性增强,导致该体系物性的系 列变化.

关键词:自旋几何受挫, $Eu_{2-x}Pb_{x}Ru_{2}O_{7}$ 体系,金属-绝缘体相变,自旋玻璃态 **PACC**:7550L,7130

1.引 言

自高温超导体和巨磁阻材料发现以来,有关强 关联电子系统中磁涨落与输运性质之间的关联研 究,一直是凝聚态物理学科的重要课题^[1,2]之一. 焦 绿石化合物³⁻⁵¹(其分子式为 $A_2B_2O_7$, A 为 Pb, Bi, Ca, Ba 或稀土元素, B 为过渡金属元素)中的 B 离子 构成共顶点的四面体结构,其顶点上的局域磁矩呈 现强烈的几何受挫效应,无法形成长程序,而形成短 程有序磁结构,如自旋玻璃⁶¹、自旋液体^[7]、自旋 冰^[8]等结构.该类化合物也呈现许多奇异的物性, 如具有手性的反常 Hall 效应^[9]等.近几年,有关焦 绿石化合物磁结构的研究,大大丰富了磁性物理学 的内容.

另一方面,通过对 A 位的元素替代,引入载流 子 改变 BO₆ 八面体倾角和 B 位自旋态,抑制其几 何受挫效应, B 位的局域磁矩便呈现强烈的自旋涨 落效应.研究这种自旋涨落对该类化合物输运性质 的影响,特别是金属-绝缘体(M-I)相变点附近的物 性变化,对磁涨落效应的理解有重要意义^[10].更重 要的是, A₂ B₂O₇ 化合物中的这种三维自旋涨落与铜 氧化物超导体中的二维自旋涨落可能存在着某种关 联. 如在 $Sm_{2-x}Bi_{x}Ru_{2}O_{7}$ 体系中^[11],M-I 相变点附近 的 Hall 角 满足 $\cot\theta_{H} = a + bT^{2}$ 关系,这与 $YBa_{2}Cu_{3}O_{7-x}$ ^[12]高温超导体中观测到的结果相类似, 而这种 T^{2} 关系是高温超导体正常态的典型特征. 因此有关焦绿石化合物中的磁涨落效应研究,无疑 对高温超导电性微观机理的解决有重要帮助.

近几年,有关焦绿石化合物的磁涨落效应研究, 主要针对的是 A_2 Ru₂O₇ 化合物.原因是 Ru 4*d* 电子 介于 巡 游 性 和 局 域 性 之 间,如 Bi₂Ru₂O₇^[10] 和 Pb₂Ru₂O_{6.5}^[13]为顺磁性金属,而 RE_2 Ru₂O₇^[14](*RE* 为 稀土元素)和 Y₂Ru₂O₇^[10]为绝缘体,Ru⁴⁺ 局域磁矩在 低温下形成长程无序、短程有序的自旋玻璃态.本 文试图 通 过 Pb 对 Eu 的部分替代,观测 Eu_{2-x} Pb_xRu₂O₇ 体系的结构、磁性质和输运性质变化,揭 示该体系中磁涨落与输运性质之间的关联.实验结 果发现 在 Eu_{2-x}Pb_xRu₂O₇ 体系中,随着 Pb 替代浓 度 x 值的增加,体系在 x = 0.8 附近发生了金属-绝 缘体(M-I)相变,Ru⁴⁺的局域磁矩减小,其自旋玻璃 冻结温度下降.

^{*} 国家重点基础研究发展计划(973)计划(批准号:G2006CB01003)资助的课题.

2. 实验方法

采用常规的固态反应法制备 Eu_{2-x} Pb_x Ru₂O₇ 多 晶样品.首先将 Eu₂O₃(99.9%),RuO₂(99.5%),PbO (99.99%)按化学计量比混和、研磨和压片;在 950℃ 预烧 24h 后,再次研磨和压片,在 1200℃烧结 48h, 最后随炉冷却至室温.

使用 X 射线粉末衍射(XRD)方法检测样品的单相性.采用标准四引线法观测样品的电阻.样品在不同温度下的磁化率采用超导量子干涉仪(SQUID) 测量.

3. 结果与讨论

图 1 给出了 $Eu_{2-x} Pb_x Ru_2 O_7(x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 和 1.8)$ 系列样品的 XRD 曲线. 其中所 有的衍射峰均可用空间群为 $Fd\overline{3}m$ 的立方晶格拟 合,在实验精度内没有观测到杂相峰. 由上述 XRD 结果拟合得到的样品晶格常数 a 值如图 2 所示.可 以看出 随着 Pb 替代浓度 x 值的增加 ,晶格常数 a值单调增大. 由于 $Eu^{3+}(0.95\text{Å})$ 离子半径小于 Pb²⁺ (1.20Å)的离子半径 这进一步说明 Pb 对 Eu 的部分 替代在晶粒内是均匀的.



图 1 Eu2-xPbxRu2O7 样品的 XRD 曲线

图 3 给出了 Eu_{2-x} Pb_x Ru₂ O_x(x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 和 1.8)样品的电阻率-温度 $\rho(T)$ 关系 曲线. 首先可以看出,随着 Pb 替代浓度 x 值的增 加 样品在同一温度下的电阻率 ρ 值急剧减小. 样 品在 T = 250K 时电阻率-Pb 替代浓度 $\rho(x)$ 关系曲 线如图 \mathfrak{X} b)中插图(1)所示,如 x = 0.0样品在 250K



图 2 Eu_{2-x}Pb_xRu₂O₇ 体系的晶格常数 *a* 值与 Pb 替代浓度 *x* 值 的关系曲线

时的电阻率为 3.66 Ω ·cm,而 x = 1.8 样品的电阻率则为 4.5 × 10⁻³ Ω ·cm,下降了三个数量级. 这与 Sm_{2-x}Bi_xRu₂O₇^[11]和 Y_{2-x}Bi_xRu₂O₇^[15]中所观测到的 结果相类似. 其次,该体系在 x = 0.8 附近发生了金 属-绝缘体(M-I)相变. 对于 x = 0.0 0.2 0.4 和 0.6 样品,其电阻率随着温度的降低单调增加,其 $\rho(T)$ 关系呈现典型的半导体行为. 对于 x = 1.0 和 1.8 样品,其电阻率均随着温度的降低单调下降,其 $\rho(T)$ 关系在整个观测温区内均呈现金属行为. 图 3 (b)插图(2)给出了 x = 0.8 和 1.0 样品在 80K 以下 的 $\rho(T)$ 关系曲线,可以看出:对于 x = 0.8 样品,当 T > 40K时,其电阻率随着温度的下降而减小,在 40K 附近达到极小后,再缓慢增加.

为了揭示 Eu_{2-x} Pb_x Ru₂O₇(x = 0.0, 0.2 和 0.4) 样品半导体性质的微观机理 ,图 4 给出其 log_-T⁻¹ 和 log, - T^{-1/4}关系曲线. 从图 4(a)可以看出, Eu_{2-x} $Pb_x Ru_2 O_1(x = 0.0, 0.2 和 0.4)$ 三样品的电阻率均不 满足热激活半导体机理. 而热激活半导体的 d(T) 关系应满足 $\rho = \rho_0 \exp(\Delta/k_{\rm B}T)$,其中 Δ 为半导体能 隙, k_B为 Boltzmann 常数. 该结果与文献 10 中报道 结果不同, 而从图 4(b)可以看出,该三样品在低温 下的 🥂 T)关系可近似地用三维变程跳跃型半导体 机理来描述^[16]. 其 $\rho = \rho_0 \exp[(E/k_B T)], \alpha = 1/4.$ 对于 x = 0.6 样品(图中没有给出)也有相类似的结 果, 而这种变程跳跃型电阻-温度关系是 Mott 绝缘 体的典型特征,这进一步证实 Eu, Pb, Ru, O7 体系 在 x = 0.8 附近发生了 Mott 绝缘体-金属相变 ,该体 系属强关联电子体系 是一个值得关注的系统 Lee 等人[17]的能带计算结果也证实:Ru 系焦绿石化合



图 3 $Eu_{2-x}Pb_xRu_2O_7(a) x = 0,0.2 和 0.4 (b) x = 0.6,0.8,$ 1.0 和 1.8 样品电阻率-温度关系 p(T)曲线 图(b)中插图(1)为 250K下样品电阻率与 Pb 替代浓度 p(x)关系曲线 插图(2)为 x = 0.8 和 1.0 样品在 80K 以下的 p(T)关系曲线

物 $A_2 \operatorname{Ru}_2 \operatorname{O}_7$ 的输运性质可以用电荷局域化的 Mott 绝缘体理论来解释. 在 $RE_2 \operatorname{Ru}_2 \operatorname{O}_7$ 中, Ru 4d 电子为 局域电子,该体系呈现出绝缘体特性. 但是当 Pb 或 Bi 部分替代了 RE 后,未满的 Pb 或 Bi 的 6p 能带与 Ru 4d 电子的 t_{2g} 能带混合,并使其能带拓宽,当能带 宽度大于临界值时,体系便呈现金属特性.

图 5 给出了 Eu_{2-x}Pb_xRu₂O₇(x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0 和 1.8)样品在有场冷却(FC)和零场冷却 (ZFC)两种条件、400kA/m 的磁场下所测得的磁化 率-温度 $\chi(T)$ 关系曲线.ZFC 测量过程:在零场下 将样品冷却至 5K,再在升温过程中测量其不同温度 下的磁化强度;FC 测量过程:在磁场中将样品冷却 至 5K,再在升温过程中测量其磁化强度.从图中可 以看出,对于 Eu₂Ru₂O₇(x = 0.0)样品,当 T > 120K, 其 ZFC 和 FC 下所测量的 χ 值相同,并随着温度的 下降单调增加.在 120K 附近,FC 条件下所测得的 χ_{FC} 值开始比 ZFC 条件下所测得的 χ_{ZFC} 值大,即 χ_{FC} 值有一急剧增加,在 25K 以下, χ_{FC} 值几乎 不随温度的降低而变化,对应的 χ_{ZFC} 在 25K 附近也 呈现一峰值.该结果与在 Sm₂Ru₂O₇^[18]中所观测到



图 4 Eu_{2-x}Pb_xRu₂O₇(x = 0.0, 0.2 和 0.4)样品的(a) log₍-T⁻¹, (b) log₍-T^{-1/4}关系曲线



图 5 Eu_{2-x}Pb_xRu₂O₇(a) x = 0, 0.2 和 0.4 (b) x = 0.6, 1.0 和 1.8 样品在 FC 和 ZFC 两种条件下、400kA/m 磁场中测得的磁化 率-温度关系曲线

的结果相类似. 由于 Eu₂Ru₂O₇ 结构相邻 RuO₆ 八面

体的特殊几何构形 ,局域的 Ru⁴⁺ 磁矩之间形成几何 受挫 ,无法形成反铁磁的长程序 ,而在冻结温度 $T_{\rm G}$ = 120K 以下形成自旋玻璃态.随着温度的进一步 降低 ,局域的 Eu³⁺ 磁矩在 25K 附近又形成了长程铁 磁序.因此 ,在 Eu₂Ru₂O₇ 化合物中 ,当 T < 25K 时 , 局域 Ru⁴⁺ 磁矩形成的自旋玻璃态和局域的 Eu³⁺ 磁 矩形成的长程铁磁序共存.而对于 x = 0.2, 0.4 , 0.6 和 1.0 样品 ,在高温下 ,它们的 $\chi_{\rm FC}$ 和 $\chi_{\rm ZFC}$ 值同 样随着温度的下降而单调增加.其 $\chi_{\rm FC}$ (*T*)和 $\chi_{\rm ZFC}$ (*T*)曲线分别在 $T_{\rm G} = 102$, 96 ,72 和 30K 开始不重

合. 在低温下,除 x = 0.2 样品的 $\chi_{FC}(T)$, $\chi_{ZFC}(T)$ 曲线在 25K 附近仍呈现一小的峰外,在其他样品中 均未观测到 Eu^{3+} 磁矩的长程铁磁序. x = 0.8 样品 的结果和 x = 0.6 样品相类似,图中没有给出. 由此 可见, Pb^{2+} 对 Eu^{3+} 的部分替代,使局域 Ru^{4+} 磁矩自 旋玻璃冻结温度 T_{C} 下降,对 Eu^{3+} 局域磁矩的长程 铁磁序具有破坏作用.

另外,由于 $Eu_{2-x}Pb_{x}Ru_{2}O_{7}$ 样品中含有 Eu^{3+} ,其 磁化率中应包括 Eu^{3+} 离子中电子的热激发所产生 的 Van-Vleck 磁化率 $\chi_{vv}^{[19]}$:

$$\chi_{\rm W} = N_{\rm A} \frac{\sum_{J=0}^{6} \{ g_{J}^{2} \mu_{\rm B}^{2} \} (J+1) (3kT] + \alpha_{J} \{ 2J+1 \} \exp(-W_{J}/kT) }{\sum_{J=0}^{6} (2J+1) \exp(-W_{J}/kT)},$$

其中 $g_J = 3/2$, $\alpha_J = -\mu_B^2/6\lambda(1 \le J \le 6)$ 和 $\alpha_0 = 8\mu_B^2/6\lambda$ 6 λ 为不同能级上单个 Eu³⁺离子的 Van-Vleck 贡献, 而 $W_J = \lambda J(J+1)/2$ 为 J > 0的能级间的平均耦合 能. 在室温以下, W_J 项只需考虑 $J \le 2$ 以下的能级 激发^[20]. 因此, Eu_{2-x}Pb_xRu₂O₇ 在顺磁态下的磁化率 可以用修正后的居里-外斯定律描述,其顺磁态下的 磁化率为

$$\chi_{\text{total}} = \frac{C}{T - \theta} + \chi_0 + A \chi_{\text{VV}} , \qquad (2)$$

其中 θ 为 Curie-Weiss 温度 , χ_0 为与温度无关的磁化 率 ,居里常数 $C = N_A \mu_{eff}^2/3k_B$, N_A 为 Avogadro 常数 , μ_{eff} 为有效 Bohr 磁矩 , k_B 为 Boltzmann 常数.

为了得到 $Eu_{2-x} Pb_x Ru_2 O_7$ (x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0和1.8)样品的有效磁矩 μ_{eff} , 剩余磁化率 χ_0 和 Curie-Weiss 温度 θ 值,我们对其在 400kA/m 磁 场中 FC 条件下测得的 $\chi(T)$ 曲线进行了拟合.

图 6 给出了 $Eu_{2-x} Pb_x Ru_2 O_7(x = 0.2 \ \pi 1.8)$ 两 样品在 FC 条件下、400kA/m 磁场下所测得的 $\chi(T)$ 关系曲线,以及由(2)式对高温磁化率数据的拟合结 果.可以看出,考虑 Eu^{3+} 离子的 Van-Vleck 磁化率 后,修正的居里-外斯定律对 x = 0.2 样品的高温磁 化率数据,x = 1.8 样品在整个测量温区(5—300K) 的磁化率数据均能很好地描述.而对于 x = 0,0.4, 0.6 和 1.0 另外四个样品(图 6 中没有给出),也有相 类似的结果.

表 1 给出了由此拟合所得到的各样品有效磁矩 μ_{eff} *Curie-Weiss* 温度 θ 值、以及由 $\chi(T)$ 关系曲线所

图 6 Eu_{2-x}Pb_xRu₂O₇(a)x = 0.2 和(b)x = 1.8 两样品的磁化率-温度 <u>x</u>(*T*)关系曲线 ,其中实线为(2)式的拟合结果

确定的自旋玻璃冻结温度 $T_{\rm G}$ 值. 从表中数据可以 看出:首先, θ 值为负 表明局域的 Ru 磁矩之间为反 铁磁相互作用. 另外随着 Pb 替代浓度 x 值的增加, 有效磁矩 $\mu_{\rm eff}$ 值逐渐减小,其 Curie-Weiss 温度 θ 值 也逐渐降低,对于 x = 1.8 样品其 $\theta \approx 0$,样品在所观 测的整个温区内呈现顺磁性.

综上所述,通过对 Eu_{2-x} Pb_xRu₂O₇(x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 和 1.8) 系列样品的结构、电



表 1 $Eu_{2-x}Pb_xRu_2O_7$ 样品的自旋玻璃冻结温度 T_G ,

$Eu_{2-x}Pb_{x}Ru_{2}O_{7}$ 中 x值	自旋玻璃冻结 温度 <i>T</i> _G /K	Curie-Weiss 温度 θ/K	有效磁矩 µ _{eff} /µ _B
0	120	- 262.4	4.03
0.2	102	- 257.2	3.22
0.4	96	- 253.6	2.80
0.6	72	- 237.6	1.89
1.0	30	- 233.4	1.80
1.8	0	- 3.18	0.14

Curie-Weiss 温度 θ 和有效磁矩 μ_{eff} 值

阻和磁化率的观测,结果发现:随着 Pb 替代浓度 x 值的增加,体系的自旋玻璃冻结温度 T_c 值、Curie-

Weiss 温度 θ 值、以及有效磁矩均下降,而其 $\rho(T)$ 关系曲线由半导体行为转变为金属行为,体系在 x= 0.8 附近发生了金属-绝缘体(M-I)相变.如前所 述,Pb²⁺ 对 Eu³⁺ 部分替代,其 6p 能带与 Ru⁴⁺ 的 4d 电子能带相混合,Ru⁴⁺ 的 4d 能带被拓宽,Ru 4d 电 子的巡游性得以增强.该观点在 Y_{2-x}Lu_xRu₂O₇^[10]和 Y_{2-x}Ca_xRu₂O₇^[10]体系中也得到了证实.Lu³⁺ 对 Y³⁺ 的替代并不引入载流子,只是由于离子半径的不同, 改变晶格畸变的大小,并不改变 Ru 的电子态性质, 所以自旋玻璃态相变温度、Ru 的局域磁矩和化合物 的输运性质均无明显变化.而 Ca²⁺ 对 Y³⁺ 的替代不 仅影响晶格畸变,而且引入了载流子,影响了 Ru 的 电子态性质,所观测到的结果与上述结果相类似.

- Yasuoka H, Imai T, Shimizu T 1989 Strong Correlation and Superconductivity, Springer Series in Solid State Sciences Vol. 89 (Springer-Verlag, Berlin) p254
- [2] Ito T , Takenaka K , Uchida S 1993 Phys. Rev. Lett. 70 3995
- [3] Harris M J, Bramwell S T, McMorrow D F, Zeiske T, Godfrey K W 1997 Phys. Rev. Lett. 79 2554
- [4] Ramirez A P , Subramanian M A 1997 Science 277 546
- [5] Gaulin B D, Reimers J N, Mason T E, Greedan J E, Tun Z 1992 Phys. Rev. Lett. 69 3244
- [6] Taira Nobuyuki , Wakeshima Makoto and Hinatsu Yukio 1999 J. Solid State Chem. 144 216
- [7] Kao Ying-Jer, Enjalran Matthew, Mastreo Adrian Del, Molavian Hamid R, Gingras Michel J P 2003 Phys. Rev. B 68 172407
- [8] Bramwell Steven T , Gingras Michel J P 2001 Science 294 1495
- [9] Taguchi Y , Oohara Y , Yoshizawa H , Nagaosa N , Tokura Y 2001 Science 291 2573
- [10] Yoshii S , Sato M 1999 J. Phys. Soc. Jpn. 68 3034
- [11] Yoshii S , Murata K , Sato M 2000 J. Phys. Soc. Jpn. 69 17

- [12] Rice J P , Giapintzakis J , Ginsberg D M , Mochel J M 1991 Phys. Rev. B 44 10158
- [13] Akazawa T, Inaguma Y, Katsumata K, Hiraki K, Takahashi T 2004 J. Crystal Growth 271 445
- [14] Bouchard R J , Gillson J L 1971 Mater . Res . Bull . 6 669
- [15] Yoshii S , Murata K , Sato M 2001 J. Phys. Chem. Solid 62 331
- [16] Tsuda N, Nasu K, Yanase A, Siratori K 1991 Electronic Conduction in Oxides, Springer Series in Solid State Sciences Vol. 94 (Springer-Verlag, Berlin) p155
- [17] Lee K S , Seo D K , Whangbo M H 1997 J. Solid State Chem. 131 405
- [18] Taira N, Wakeshima M, Hinatsu Y 1999 J. Phys. Cond. Matter 11 6983
- [19] Van Vleck J H 1965 The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities (Oxford University Press, London) p 245
- [20] Vybronov M, Perthold W, Micher H, Holubar T, Hilscher G, Rogl P, Fisher P 1995 Phys. Rev. B 52 1389

Qiu Mei-Qing Fang Ming-Hu

(Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)
(Received 18 January 2006 ; revised manuscript received 9 March 2006)

Abstract

The investigation on the structure, resistivity and susceptibility was carried out for $\operatorname{Eu}_{2-x} \operatorname{Pb}_x \operatorname{Ru}_2 \operatorname{O}_7(x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 and 1.8)$ samples. It is found that the resistivity of the samples, the local magnetic moment of Ru^{4+} and the freezing temperature T_G of spin glass decrease gradually with the increasing substitution concentration value x of Pb for Eu in $\operatorname{Eu}_{2-x} \operatorname{Pb}_x \operatorname{Ru}_2 \operatorname{O}_7$ system. A metal-insulator (M-I) transition occurs near x = 0.8. It is suggested that in this system the partial substitution of Pb^{2+} for Eu^{3+} results in the increasing of carrier concentration. And the mixing of 6p band of Pb and the t_{2g} band of Ru 4d electrons brings about an enhancement of itinerary for Ru 4d electrons.

Keywords : spin frustration , $Eu_{2-x} Pb_x Ru_2 O_7$ system , M-I transition , spin glass **PACC** : 7550L , 7130

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2006CB01003).