

双层钙钛矿 $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.05$) 的相分离*

向俊尤 王志国 徐宝 孙运斌 吴鸿业 赵建军 鲁毅†

(包头师范学院, 内蒙古磁学与磁性材料重点实验室, 包头 014030)

(2014年3月26日收到; 2014年4月18日收到修改稿)

采用传统固相反应法制备 $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.05$) 多晶样品, 并通过测量样品的磁化强度与温度的变化曲线 ($M-T$ 曲线)、电子自旋共振谱 (ESR 谱) 和电阻率与温度的变化曲线 ($\rho-T$ 曲线), 研究了 $x = 0$ 和 $x = 0.05$ 样品的相分离现象. 研究结果表明, 两样品在低温部分出现了反铁磁与铁磁相互竞争的现象, 体现出团簇自旋玻璃态的特征. $x = 0$ 和 $x = 0.05$ 样品分别在 125—375 K 和 100—375 K 范围内观察到类 Griffiths 相, 同时发现掺杂使得三维铁磁有序温度 ($T_{c0}^{3D} \approx 125$ K 和 $T_{c1}^{3D} \approx 100$ K) 降低, 而对类 Griffiths 温度 ($T_G \approx 375$ K) 没有明显影响. 在 T_G 温度以上两样品均表现出纯顺磁特性. 其电特性表明, $x = 0$ 样品在整个测量范围内出现两次绝缘-金属转变, 这是由钙钛矿锰氧化物共生现象所致. 而 $x = 0.05$ 样品只出现一次绝缘-金属转变, 表明掺杂能抑制共生现象的产生. 通过对 $\rho-T$ 曲线的拟合发现两样品在高温部分的导电方式基本都遵循三维变程跳跃的导电方式.

关键词: 层状钙钛矿, 相分离, 类 Griffiths 相

PACS: 75.47.Lx, 75.50.Lk, 77.80.B-

DOI: 10.7498/aps.63.157501

1 引言

双层钙钛矿锰氧化物 $(B, A)_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ (B 为稀土元素, 如 La, Nd 和 Pr 等; A 为碱土元素, 如 Sr 和 Ca 等) 是由两层 MnO_6 八面体和一层 $(B/A, O)$ 岩盐层沿着 c 轴方向交替堆垛而成, 是 Ruddlesden-Popper (RP) 系列化合物中的一种. 该类化合物因其独特的准二维结构所表现出的庞磁电阻效应 (CMR) 和磁卡效应 (MCE) 等物理现象而被人们广泛关注^[1-6]. 早期人们对相分离的研究集中在立方钙钛矿锰氧化物 $((B, A)\text{MnO}_3)$ 上, 如 Nagaev 在 1994 年利用中子衍射谱研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的相分离现象^[7], 1997 年 De Teresa 等发现样品 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 在居里温度以上出现铁磁团簇与顺磁相共存现象^[8]. 直到 Goodenough 等^[9] 明

确提出这些现象是钙钛矿锰氧化物的相分离行为时, 才揭开了人们广泛研究该类化合物中相分离现象的序幕. 以前的文献报道中多数是对单晶或多晶 $\text{La}_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 样品的 MCE 效应^[10,11], CMR 效应^[12]、结构^[13] 和磁性^[14,15] 等方面进行了研究, 但在相分离现象方面目前还没有一个系统的分析. 此外, Gd^{3+} 离子掺杂对 $\text{La}_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 样品中相分离现象的影响目前也未见报道. 因此, 本文主要针对 $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.05$) 样品的相分离现象进行了研究.

2 实验

多晶样品 $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.05$) 采用传统固相反应法制备. 首先, 将纯度为 99.9% 的 La_2O_3 , Gd_2O_3 , SrCO_3 和 MnCO_3 严格按

* 国家自然科学基金 (批准号: 11164019, 11064008)、内蒙古自治区科学基金 (批准号: 2011MS0108, 2011MS0101) 和内蒙古高校科研重点项目基金 (批准号: NJZZ11166, NJ10163, NJZY12202) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yilu1958@163.com

照化学计量比称量, 经混合研磨后在 1000 °C 下预烧 12 h; 其次, 将预烧后的粉末在相同条件下再次研磨预烧; 最后, 将两次预烧后的粉末研磨压片并在 1350 °C 下烧结 24 h. 从而得到表面坚硬、平整、无裂纹的样品. 通过 MPMS-7 型超导量子干涉仪 (SQUID) 分别测量了在 100 Oe, 500 Oe 和 1000 Oe (1 Oe = 79.5775 A/m) 外场下的磁化强度与温度的变化曲线 (M - T 曲线), 其中在 100 Oe 外场下测量了零场冷却曲线 (ZFC 曲线) 和带场冷却曲线 (FC 曲线). 电子自旋共振谱 (ESR 谱) 的测量是在型号为 JEOL JES-FA200A 的电子自旋共振谱仪上完成, 其微波频率约为 9.0 GHz. 采用直流四端法降温测量了零场下的电阻率与温度的变化曲线 (ρ - T 曲线).

3 结果与讨论

样品 $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.05$) 在 100 Oe 磁场下的 M - T 曲线如图 1 所示, 其中包括 ZFC 曲线和 FC 曲线. 从图 1 (a) 和 (b) 的插图 (dM/dT - T 曲线) 中可知, 在整个测量温区范围内

样品 ($x = 0, 0.05$) 都表现出三个磁转变点, 类似的现象在其他样品中也被观察到 [1,3,16,17]. 在图 1 (a) 中, 随着温度的上升三个转变点分别为 a_0 点 (三维铁磁有序转变点, $T_{c_0}^{3D} \approx 125$ K), b_0 点 (二维铁磁有序转变点, $T_{c_0}^{2D} \approx 250$ K) 和 c_0 点 ($T_0^* \approx 290$ K). 而图 1 (b) 中随温度的上升三个转变点分别为 a_1 (三维铁磁有序转变点, $T_{c_1}^{3D} \approx 100$ K), b_1 (二维铁磁有序转变点, $T_{c_1}^{2D} \approx 245$ K) 和 c_1 ($T_1^* \approx 285$ K). 目前有些人认为 c_0 点和 c_1 点是由于强大的热扰动使系统的磁性进入顺磁时所对应的温度 [1,3]. 通过对比发现, $x = 0.05$ 样品的磁化强度和 $T_{c_1}^{3D}$ 比 $x = 0$ 样品低. 这是由于 Gd^{3+} 离子半径 (0.094 nm) 比 La^{3+} 离子 (0.106 nm) 小, 掺杂之后, 影响 Mn—O 键长和 Mn—O—Mn 键角导致晶格失配从而抑制双交换作用所致. 此外, 在图 1 (a) 和 (b) 中还发现低温区的 ZFC 曲线和 FC 曲线出现明显分支, 这可能是由于低温下反铁磁和铁磁的相互竞争所致, 在这种竞争下, 使得 $x = 0$ 和 $x = 0.05$ 两个样品在低温下都表现出团簇自旋玻璃的特征, 这一结果和 Chattopadhyay [15] 等的实验结果类似.

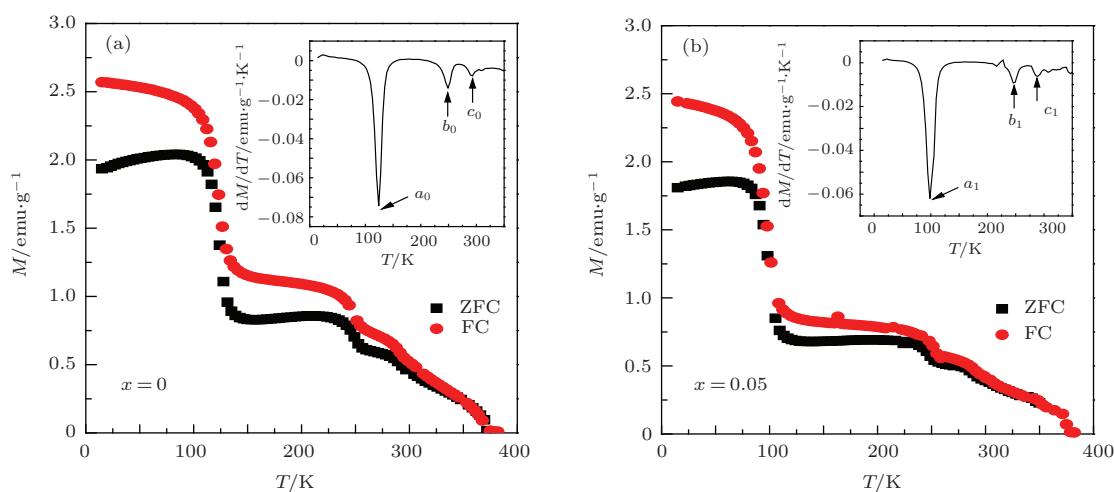


图 1 100 Oe 磁场下 $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.05$) 样品的 M - T 曲线 (插图为 dM/dT - T 曲线)

样品 $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.05$) 在 100 Oe, 500 Oe 和 1000 Oe 外场下的磁化率倒数与温度的变化曲线 (χ^{-1} - T 曲线) 如图 2 (a) 和图 3 (a) 所示, 而磁化率乘温度与温度的变化曲线 (χT - T 曲线) 如图 2 (b) 和图 3 (b) 所示. 从图 2 (a) 插图中可知, 在不同外场下, $x = 0$ 样品的 χ^{-1} - T 曲线在 125 K 附近出现了分离现象, 这是由于在 125 K 之后顺磁背景下存在的短程铁磁团簇在不同磁场下其磁矩有序排列的程度不同所

致. 此外, 从图 2 中还发现 χ^{-1} - T 曲线和 χT - T 曲线都在 375 K 附近重合, 这表明该样品在 375 K 以后进入了纯顺磁态. 由此可知, $x = 0$ 样品在 125—375 K 范围内处于铁磁-顺磁共存态, 根据 Deisenhofer [18], Zhou [19], Solin [20] 等的观点, 这种共存相即为类 Griffiths 相, 而 375 K 则为类 Griffiths 温度 T_G , 该相是由淬火无序引起. $x = 0.05$ 样品在 100—375 K 范围内也观察到类 Griffiths 相如图 3 所示. 通过对比发现 $x = 0.05$ 样品的类

Griffiths相起始温度在100 K附近比 $x = 0$ 样品低, 这与掺杂引起晶格畸变有关. 另外, $x = 0.05$ 样品的 T_G 也在375 K附近, 这说明掺杂对 T_G 基本没有影响, 类似的结果在Yang等^[21]研究的 $(La_{1-x}Eu_x)_{1.44}Sr_{1.66}Mn_2O_7$ ($x = 0, 0.2$) 样品中也被发现. 值得注意的是, 图1中描述的 c_0 点和 c_1 点在 $(La_{1-x}Gd_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn_2O_7$ ($x = 0, 0.05$) 体系中并不是系统进入纯顺磁时所对应的温度点.

样品 $(La_{1-x}Gd_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn_2O_7$ ($x = 0, 0.05$)

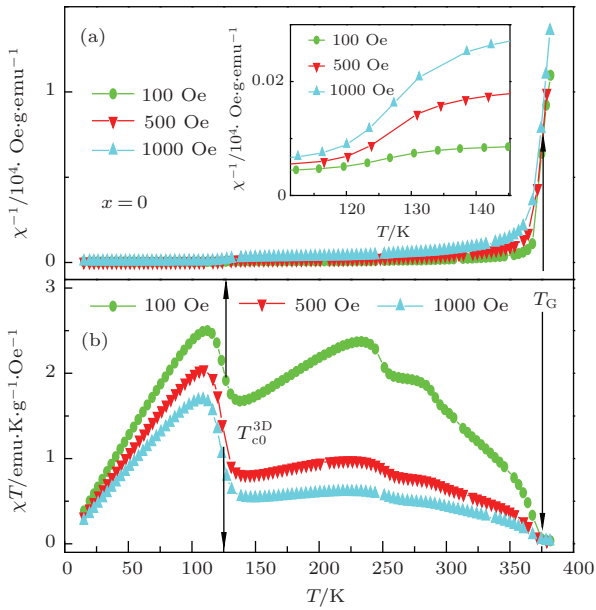


图2 (a)和(b)分别为 $x = 0$ 样品在不同磁场下的 $\chi^{-1}-T$ 曲线和 $\chi T-T$ 曲线 (插图为125 K附近的 $\chi^{-1}-T$ 曲线)

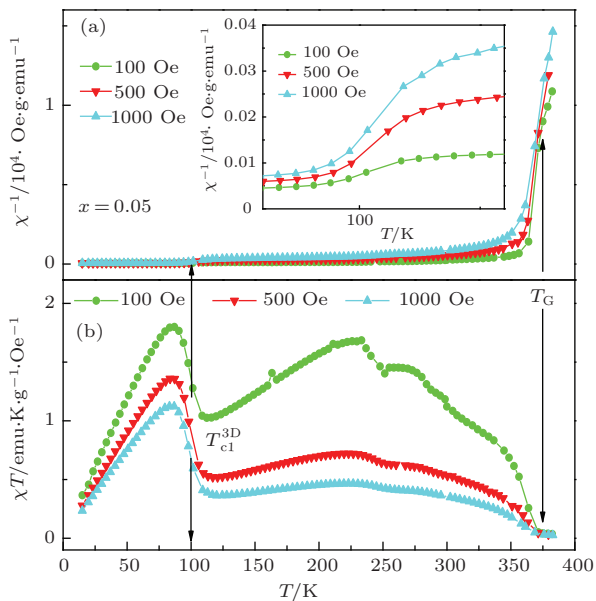


图3 (a)和(b)分别为 $x = 0.05$ 样品在不同磁场下的 $\chi^{-1}-T$ 曲线和 $\chi T-T$ 曲线 (插图给出了在100 K附近的 $\chi^{-1}-T$ 曲线)

的ESR谱线如图4(a)和(b)所示. 从图4中可知, 在380 K以下, $x = 0$ 和 $x = 0.05$ 样品的ESR谱线由铁磁峰和顺磁峰组成, 表明在380 K以下系统处于铁磁-顺磁共存态, 体现出了类Griffiths相的特征^[21], 这与图2和图3所述基本一致. 此外, 从已测量的谱线中发现, 随着温度的上升, 两样品ESR谱线中的铁磁峰逐步向顺磁峰过渡, 直到380 K以后铁磁峰消失, 谱线只由顺磁峰组成, 这时表明系统已进入纯顺磁态. 但需注意的是, 380 K可能不是系统进入纯顺磁时所对应的温度, 因为370 K至380 K之间的ESR谱也可能存在单一的顺磁峰. 此外, 结合图2和图3的分析, 375 K才是两系统进入纯顺磁时的温度点.

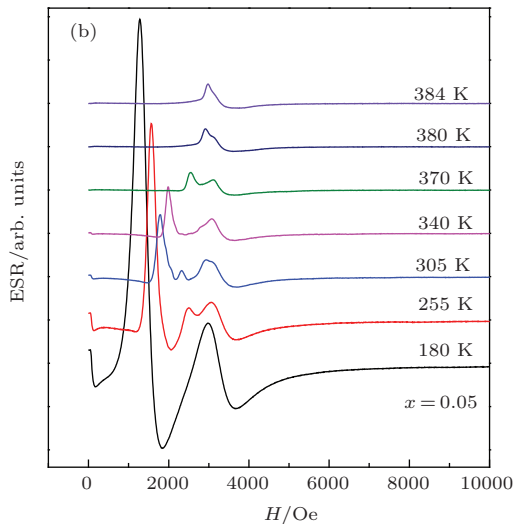
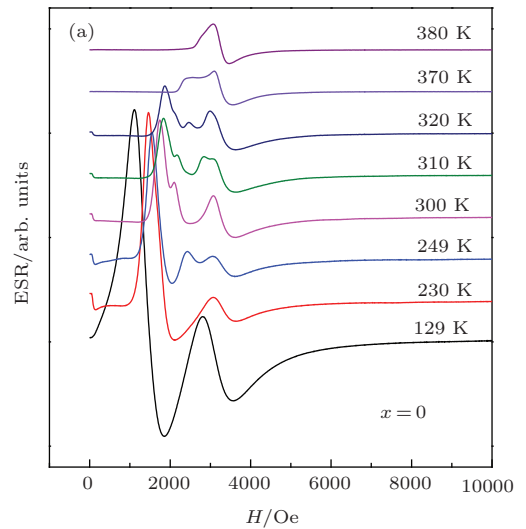


图4 (a)和(b)分别为 $x = 0$ 和 $x = 0.05$ 样品的ESR谱

综合上述分析可知, $x = 0$ 样品在低温部分处于反铁磁-铁磁共存态, 表现出团簇自旋玻璃态的

特征; 在 T_{c0}^{3D} (125 K) 至 T_G (375 K) 范围内处于铁磁-顺磁共存态, 即类 Griffiths 相; 在 T_G (375 K) 以上为纯顺磁相. $x = 0.05$ 样品在低温部分也处于反铁磁-铁磁共存态; 在 T_{c1}^{3D} (100 K) 至 T_G (375 K) 范围内为类 Griffiths 相; 在 T_G (375 K) 以上为单一的顺磁相. 相比之下发现, Gd^{3+} 离子掺杂之后抑制双交换作用, 从而导致三维长程铁磁有序温度降低, 类 Griffiths 相温区增大, 但掺杂对 T_G 基本没有影响.

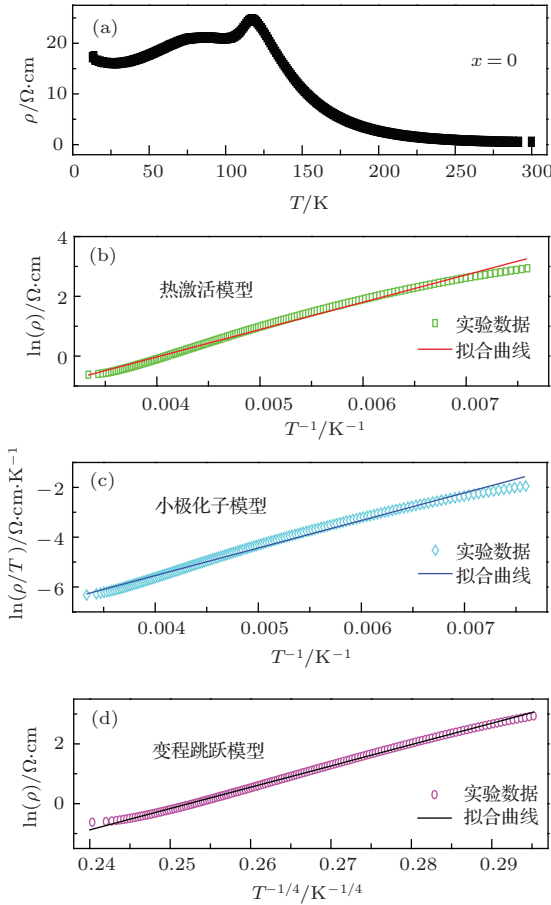


图5 (a), (b), (c) 和 (d) 分别为 $x = 0$ 样品的 ρ - T 曲线、 $\ln(\rho)$ - T 曲线、 $\ln(\rho/T)$ - T 曲线和 $\ln(\rho)$ - $T^{-1/4}$ 曲线

样品 $(La_{1-x}Gd_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn_2O_7$ ($x = 0, 0.05$) 在外场为 0 T 时的 ρ - T 曲线, 以及通过热激活模型 ($\ln(\rho)$ - T)、小极化子模型 ($\ln(\rho/T)$ - T) 和变程跳跃模型 ($\ln(\rho)$ - $T^{-1/(n+1)}$) 的拟合曲线如图 5 和图 6 中 (a), (b), (c), (d) 所示. 从图 5 (a) 中可知 $x = 0$ 样品在整个测量范围内, 出现了两次绝缘-金属转变, 该现象主要是由于半径相差不大的 La^{3+} 离子 (0.106 nm) 和 Sr^{3+} 离子 (0.112 nm) 在十二配位的钙钛矿层 (P 位) 和九配位的岩盐层 (R 位) 上分布无序所致 [4,14]. 而从图 6 (a) 中发现 $x = 0.05$ 样品在整个测量范围内只出现一次绝缘金属转变, 这是因为 Gd^{3+} 离子半径 (0.094 nm) 比 La^{3+} 离子小,

掺杂之后优先占据 R 位, 从而促进各离子在 P 位和 R 位上分布有序. 图 5 (b), (c) 和 (d) 是对 125 K 以上的 ρ - T 曲线进行拟合, 通过对比发现在三种拟合模型下只有当 $n = 3$ 时的变程跳跃模型拟合较好, 因此该样品在高温部分遵循三维变程跳跃的导电方式. 从图 6 (b), (c) 和 (d) 对高温部分的拟合情况来看, 也只有 $n = 3$ 时的变程跳跃模型拟合最好, 因此 $x = 0.05$ 样品在高温部分的导电方式仍遵循三维变程跳跃的导电方式, 类似的结果在 $(La_{0.95}R_{0.05})_{4/3}Sr_{5/3}Mn_2O_7$ ($R = Nd, Bi, Y$) [22] 样品中也被发现.

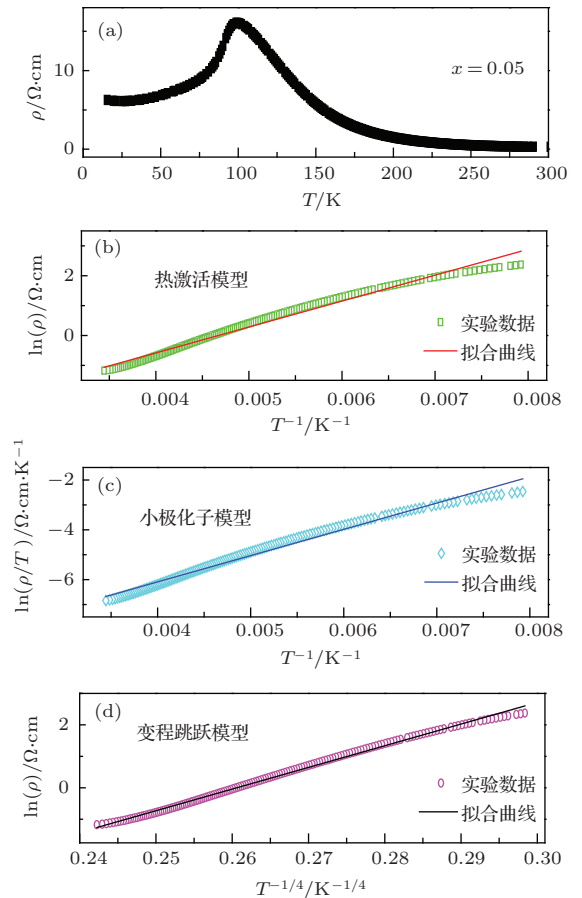


图6 (a), (b), (c) 和 (d) 分别为 $x = 0.05$ 样品的 ρ - T 曲线、 $\ln(\rho)$ - T 曲线、 $\ln(\rho/T)$ - T 曲线和 $\ln(\rho)$ - $T^{-1/4}$ 曲线

4 结 论

本文主要对双层钙钛矿锰氧化物 $(La_{1-x}Gd_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn_2O_7$ ($x = 0, 0.05$) 样品的相分离现象进行了研究. 研究结果表明: 两样品在低温部分出现了反铁磁-铁磁相互竞争的现象, 表现出团簇自旋玻璃的特征; 在三维长程铁磁有序温度至类 Griffiths 温度 (T_G) 范围内, 两样品出现铁磁-顺磁共存现象即观察到类 Griffiths 相, 而在 T_G 之

上, 两样品都进入纯顺磁状态; 在 ρ - T 曲线中两样品都表现出了绝缘—金属转变的现象, 且两样品在高温部分都遵循三维变程跳跃的导电方式. 但值得注意的是掺杂改变了三维长程铁磁有序温度, 进而影响了类 Griffiths 相的起始温度, 但掺杂对 T_G 温度没有明显影响. 此外, 在该类样品中, 由于掺杂抑制了共生现象的产生从而使得绝缘—金属转变次数由两次变为一次.

参考文献

- [1] Zhou M, Wu H Y, Wang H J, Zheng L, Zhao J J, Xing R, Lu Y 2012 *Physica B* **407** 2219
- [2] Zhao X, Chen W, Zong Y, Diao S L, Yan X J, Zhu M G 2009 *J. Alloys. Compd.* **469** 61
- [3] Zheng L, Zhou M, Zhao J J, Cheng Z H, Zhang X Q, Xing R, Zhang X F, LU Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 087501
- [4] Han L A, Chen C L, Dong H Y, Wang J Y, Gao G M, Luo B C 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 541 (in Chinese) [韩立安, 陈长乐, 董慧迎, 王建元, 高国棉, 罗炳成 2008 物理学报 **57** 541]
- [5] Zhang J, Yan Q W, Wang F W, Yuan P, Zhang P L 1999 *Acta. Phys. Sin.* **48** 68 (in Chinese) [张军, 严启伟, 王芳卫, 袁鹏, 张泮霖 1999 物理学报 **48** 68]
- [6] Deng H, Yang C P, Huang C, Xu L F 2010 *Acta. Phys. Sin.* **59** 7390 (in Chinese) [邓恒, 杨昌平, 黄昌, 徐玲芳 2010 物理学报 **59** 7390]
- [7] Nagaev E L 1994 *Phys. Stat. Sol. (b)* **186** 9
- [8] Teresa J M De, Ibarra M R, Algarable P A, Ritter C, Marquina C, Blasco J, Garcia J, Del Moral A, Arnold Z 1997 *Nature* **386** 256
- [9] Goodenough J B, Zhou J S 1997 *Nature* **386** 229
- [10] Yang R F, Sun Y, Di N L, Li Q A, Cheng Z H 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **309** 149
- [11] Wang A H, Liu Y, Zhang Z Y, Long Y, Cao G H 2004 *Solid. State. Commun.* **130** 293
- [12] Zheng L, Lu Y, Zhao J J, Zhang X Q, Xing R, Wu H Y, Jin X, Zhou M, Cheng Z H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 127501
- [13] Liu L, Zhang L J, Niu L Y, Liu S, Xia Z C, Yuan S L 2005 *Mater. Sci. Eng. B* **117** 227
- [14] Liu L, Xia Z C, Yuan S L 2006 *Mater. Sci. Eng. B* **127** 55
- [15] Chattopadhyay S, Giri S, Majumdar S 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 083915
- [16] Mitchell J F, Argyriou D N, Jorgensen J D, Hinks D G, Potter C D, Bader S D 1997 *Phys. Rev. B* **55** 63
- [17] MacChesney J B, Potter J F, Sherwood R C 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 1243
- [18] Deisenhofer J, Braak D, Krug von Nidda H A, Hemburger J, Eremina R M, Lvanshin V A, Balbashov A M, Jug G, Loidl A, Kimura T, Tokura Y 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 257202
- [19] Zhou S M, Li Y, Guo Y Q, Zhao J Y, Cai X, Shi L 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 163903
- [20] Solin N I, Korolyov A V, Medvedev Yu V, Nikolaenko Yu M, Khokhlov V A, Prokhorov A Yu, Levchenko G G 2013 *J. Magn. Magn. Mater.* **334** 74
- [21] Yang R F, Sun Y, He W, Li Q A, Cheng Z H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 032502
- [22] Liu L 2005 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology) (in Chinese) [刘莉 2005 博士学位论文 (武汉: 华中科技大学)]

Phase separation of bilayered perovskite manganite ($\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x$) $_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.05$)*

Xiang Jun-You Wang Zhi-Guo Xu Bao Sun Yun-Bin Wu Hong-Ye
Zhao Jian-Jun Lu Yi[†]

(Baotao Normal University, Inner Mongolia Key Laboratory of Magnetism and Magnetic Materials, Baotou 014030, China)

(Received 26 March 2014; revised manuscript received 18 April 2014)

Abstract

$\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x$) $_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.05$) polycrystalline samples have been prepared by solid state reaction method, and the phase separation phenomena in this samples are investigated by measuring the magnetization-temperature (M - T) curve, electron spin resonance (ESR) curve and resistivity-temperature (ρ - T) curve. For both samples, experimental results suggest there exists competition between ferromagnetic and antiferromagnetic interactions in low temperature range, which reflects a characteristic of cluster spin glass. A Griffiths-like phase is observed in temperature ranges 125–375 K and 100–375 K for $x = 0$ sample and $x = 0.05$ sample, respectively. It is found that doping contributes to the decrease of three-dimensional long-range ferromagnetic ordering temperature (from $T_{c0}^{3D} \approx 125$ K for $x = 0$ to $T_{c1}^{3D} \approx 100$ K for $x = 0.05$), but has no obvious effect on the Griffiths-like temperature ($T_G \approx 375$ K). Above $T_G \approx 375$ K, a pure paramagnetic phase appears in both samples. The ρ - T curves reveal two insulator-metal transitions in the entire temperature range for $x = 0$ sample, which is caused by coexistence of the two phases in perovskite manganese oxides. For $x = 0.05$ sample, however, there exhibits a single insulator-metal transition, indicating that doping can hinder the coexistence phenomenon. It can be seen from the fitted ρ - T curves that the electron conduction mechanism in high temperature range is in accordance with the three-dimensional variable range of hopping conduction.

Keywords: bilayered perovskite, phase separation, Griffiths-like phase

PACS: 75.47.Lx, 75.50.Lk, 77.80.B-

DOI: 10.7498/aps.63.157501

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11164019, 11064008), the Inner Mongolia Natural Science Foundation, China (Grant Nos. 2011MS0108, 2011MS0101) and the Research Funds of Colleges and Universities in Inner Mongolia, China (Grant Nos. NJZZ11166, NJ10163, NJZY12202).

[†] Corresponding author. E-mail: yilu1958@163.com