

钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ 的结构与磁性研究*

杨虹 齐伟华[†] 纪登辉 尚志丰 张晓云 徐静 郎莉莉 唐贵德

(河北师范大学物理科学与信息工程学院, 河北省新型薄膜材料实验室, 石家庄 050024)

(2013年11月12日收到; 2014年1月12日收到修改稿)

本文利用溶胶-凝胶法制备了名义成分为 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) 的系列样品. 样品先后经过 773, 873, 1073 K 热处理. 热处理时采用缓慢升温方式. X 射线衍射分析表明, 该系列样品均为单相钙钛矿结构, 空间群为 $R\bar{3}c$. 利用 X'Pert HighScore Plus 软件计算了样品的晶粒尺寸、晶格常数、晶胞体积及键长、键角. 利用物理性能测量系统测量了样品的磁性, 发现样品在 10 K 的磁矩随掺杂量的增加而减小, 但存在两个明显不同的变化区域: 从 $x = 0$ 到 $x = 0.2$ 时, 平均每个分子的磁矩从 $2.72 \mu_B$ 迅速下降到 $0.33 \mu_B$, 居里温度从 327 K 下降到 95 K, 下降了 232 K; 而从 $x = 0.2$ 到 $x = 0.5$ 时, 平均每个分子的磁矩从 $0.33 \mu_B$ 缓慢下降到 $0.05 \mu_B$, 居里温度从 95 K 下降到 46 K, 只下降了 49 K. 我们认为 Fe 与 Mn 离子磁矩反平行是样品磁矩随 Fe 掺杂量增加而下降的原因之一.

关键词: 钙钛矿锰氧化物, 非金属铁磁材料, 溶胶-凝胶法, 磁性

PACS: 75.47.Lx, 75.50.Dd, 81.20.Fw, 74.25.Ha

DOI: 10.7498/aps.63.087503

1 引言

ABO_3 型稀土锰氧化物 RMnO_3 (R 是稀土元素, 如 La, Nd 等) 具有天然钙钛矿结构, 一般情况下是绝缘体, 并且具有反铁磁性. 1989 年, Kusters 等^[1] 在 $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜中观察到非常大的磁电阻效应, 人们将这种钙钛矿结构化合物的磁电阻效应称为庞磁电阻效应 (colossal magnetoresistance, CMR). 人们已经在许多锰氧化物中发现了磁电阻效应, 例如 Chahara 等^[2] 研究的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 材料, Ju 等^[3] 研究的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 材料. 由于 ABO_3 型钙钛矿锰氧化物具有的丰富的化学和物理性能及潜在的应用前景, 成为化学、物理和材料领域的研究热点^[4]. 我国学者对这类材料的磁性和电输运等性质以及应变效应等性能进行了大

量研究工作^[5-18]. 例如, 中国科学院物理研究所报道了 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$ 薄膜和 1 wt.% Nb 掺杂 SrTiO_3 构成的薄膜异质结的电输运性质^[5]、 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 双层膜的磁输运性质^[6] 以及 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.50, 0.51, 0.52, 0.53, 0.54, 0.55$) 样品的相分离现象^[7]; 南京大学报道了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 颗粒状材料的磁电阻性质^[8] 和 RMnO_3 材料的多铁性质^[9]; 中国科学院固体物理研究所提出利用可见光调制 $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ 薄膜的金属-绝缘体转变温度^[10]; 徐跟建等^[11] 和 Liu 等^[12] 先后研究了 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ 的结构和输运性质; 赵华英等^[13] 研究了 $\text{La}_{0.33}\text{Pr}_{0.34}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜的应变效应; 本课题组提出研究这类材料的结构和离子分布时应考虑到阳离子电离能和阴阳离子间距的影响^[14-17].

通常可以用二价碱土金属或一价碱金属

* 国家自然科学基金 (批准号: 11174069)、河北省自然科学基金 (批准号: E2011205083)、河北省教育厅重点项目 (批准号: ZD2010129) 和河北省教育厅青年基金 (批准号: QN20131008) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: qiweihua1028@126.com

离子取代A位的三价元素,用过渡族金属离子取代B位的Mn元素.这些替换可改变钙钛矿锰氧化物的晶体结构、电性和磁性.钙钛矿锰氧化物的磁性和导电性会随着掺杂物及其掺杂量而改变^[1-17].这种替代在产生晶格效应的同时,还会影响Mn—O—Mn键的键长和键角.用Fe, Cr, Ni, Co等离子代替Mn会破坏Mn—O—Mn键,在样品中出现短程有序的自旋团簇. Jiang和Gong^[18]研究了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ 和 0.25)材料的磁性和输运性质,发现材料的磁化强度随Co掺杂量的增加而减小.他们认为在Mn和Co离子间存在反铁磁耦合. Sun等^[19]发现 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ 存在明显的庞磁电阻效应以及Mn与Cr之间的双交换作用. Joshi和Keshri等^[20]制备了 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x \leq 0.07$), Blanco等^[21]制备了 $\text{Nd}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x \leq 0.10$),发现样品的居里温度和磁矩随着Fe掺杂量的增加而减小.

本文是在母体 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的基础上,用Fe代替B位的Mn, Fe掺杂量从0到0.5.

2 实验

2.1 样品的制备

采用溶胶-凝胶法制备0.03 mol名义成分为 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$)的系列样品^[16,17].实验步骤如下: 1) 将高纯度(99.99%)的 La_2O_3 在1073 K下热处理3 h,以除去其中的 CO_2 和水;按所欲配制样品的名义成分先将干燥好的 La_2O_3 进行称量;在烧杯中加入约500 mL去离子水,将称量好的 La_2O_3 加入烧杯中,边滴入浓 HNO_3 边搅拌,直至溶液澄清透明;按名义配比依次加入 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.5%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98.5%)和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50%),滴入适量的浓 HNO_3 以保持溶液pH值为3—4,防止金属离子水解而形成沉淀;加入一定量的金属离子络合剂柠檬酸(99.5%)和乙二醇(1.111 g/mL),以防止金属离子之间发生缔合,从而达到均匀分散的目的;将混合溶液在磁力搅拌器中连续搅拌1 h,直至溶液澄清透明;2) 将溶液置于363 K恒温的水浴锅中保持24 h使之成为凝胶状;将凝胶放入干燥箱中,在373 K下烘干12 h,然后每隔10 K停留30 min,升温至473 K干燥24 h;3) 将样品从干燥箱中取出,每个样品研磨约40 min;将研磨好

的样品装入坩埚中放入马弗炉内进行热处理,在473—673 K每隔25 K停留30 min;在673—773 K每隔10 K停留30 min,在773 K下热处理10 h;缓慢升温的效果是使有机物挥发的速度减慢,减少对样品成分的影响;将每个样品研磨约30 min,然后将样品装入坩埚内放入马弗炉内在873 K下热处理5 h,在空气中退火使温度降至室温;将每个样品研磨约30 min,然后将样品装入坩埚内放入马弗炉内在1073 K下热处理10 h,随炉降温至室温;4) 将每个样品研磨约15 min,得到所需样品.

2.2 样品的性能表征

用荷兰帕纳科公司生产的X'pert Pro型X射线衍射(XRD)仪测试样品的晶体结构. X光管电压40 kV,电流40 mA,扫描角度范围为 $15^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$,步长为 0.0167° .将得到的XRD谱与XRD标准卡片库进行对比,得出样品的晶体结构.使用美国Quantum Design公司生产的物理性能测量系统(PPMS)测量样品的磁性.

3 结果与讨论

3.1 样品的XRD分析

图1是样品的XRD谱,通过与卡片库中的标准卡片进行对比,得出样品为单相菱面体钙钛矿结构,空间群为 $R\bar{3}c$.

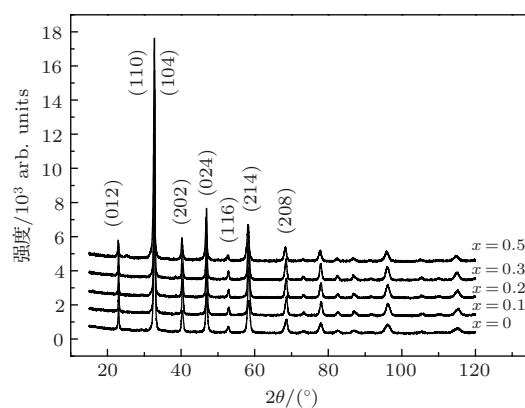


图1 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$)系列样品的XRD谱

利用Scherrer公式计算了样品的晶粒尺寸.其表达式为: $D = K\lambda/(B \cos \theta)$,其中 K 为Scherrer常数, B 为衍射峰的半高宽, θ 为衍射角, λ 为X射线波长.结果表明样品的晶粒粒径都在22—50 nm

范围内,属于纳米晶材料,这主要是由于样品的热处理温度较低(800 °C),热处理时间较短(10 h).

3.2 Rietveld 拟合

用 FullProf Suite 软件对图 1 所示的 XRD 谱进行 Rietveld 拟合^[16,17,22]. 拟合中采用菱面体空间群 $R\bar{3}c$, La 和 Sr 位于 6a 位 (0, 0, 0.25), Mn 和 Fe 位于 6b 位 (0, 0, 0), O 位于 18e 位 (u_1 , 0, 0.25). 拟合效果如图 2 所示. 拟合计算得到的晶格常数 a 和 c , 晶胞体积 V , 氧坐标 u_1 , Mn—O 键长 d , Mn—O—Mn 键角 Θ , 以及拟合参数 s , R_p 和 R_{wp} (不计背景参数), 如表 1 所示.

由图 2 和表 1 可知, 精修参数在理想范围内, 因此精修结果是可信的, 晶格常数、晶胞体积、Mn—O 键长和 Mn—O—Mn 键角基本不随 Fe 含量变化. 在类似于 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的钙钛矿锰氧化物的研究中, 一般认为 O 离子为负二价, 当 Sr 含量为 0 时, La 和 Mn 均为正三价; 当 Sr 含量增加时, 一部分 3 价 Mn 变为 4 价 Mn. 但是, 实际上氧化物不是完全的离子化合物, 存在一部分共价键^[23,24], 导致阳离子的化合价降低. 因此, 在本文 ABO_3 型钙钛矿结构样品 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ 的 6 配位 B 位上, 应为 Fe^{3+} 离子替代 Mn^{3+} 离子. 而这时 Fe^{3+} 和 Mn^{3+} 离子的有效半径相同^[25], 均为 0.645 nm, 这是晶格常数基本不变的一个重要原因.

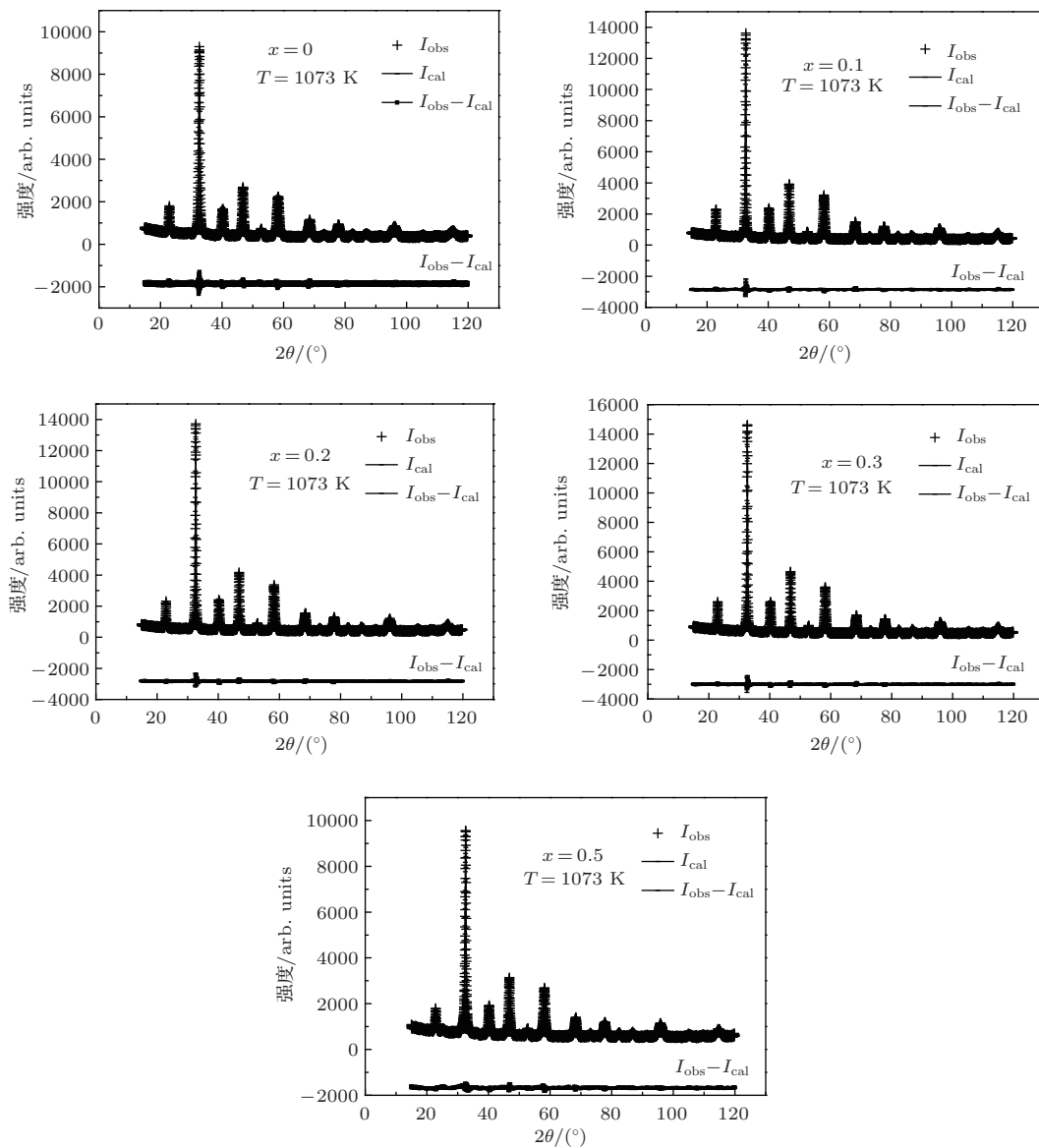


图 2 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) 系列样品 XRD 谱的 Rietveld 峰形拟合结果, 其中 '+' 表示实验结果 I_{obs} , 相应实线表示计算结果 I_{cal} , 下方的实线表示实验结果与计算结果之差 $I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}$

3.3 样品的基本磁性分析

使用 PPMS 分别在 300 和 10 K 下测量了样品 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) 的磁滞回线, 结果分别如图 3(a)—(d) 所示. 从而得到样品的比饱和磁化强度 σ_S , 剩磁 σ_r 和矫顽力 H_c , 如表 2 所示. 其中 M_S 是由 σ_S 计算出的平均每个分子的磁矩. 图 3(e) 示出样品在 10 K 的磁矩随 Fe 掺杂量 x 的变化曲线. 可以看出曲线分为两个

阶段, 当从 $x = 0$ 到 $x = 0.2$ 时, 平均每个分子的磁矩从 $2.72 \mu_B$ 迅速下降到 $0.33 \mu_B$, 而从 $x = 0.2$ 到 $x = 0.5$ 时, 平均每个分子的磁矩从 $0.33 \mu_B$ 缓慢下降到 $0.05 \mu_B$. 图 3(e) 还示出 Blanco 等 [21] 报道的 $\text{Nd}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x \leq 0.10$) 样品磁矩随 Fe 掺杂量 x 的变化曲线, 可以看出其变化趋势与本文的样品一致, 其前 4 个样品的磁矩比本文的样品大, 一方面是由于其样品成分与本文不同, 另一方面是由于其样品晶粒粒径比本文的样品大.

表 1 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ 系列样品 XRD 谱的 Rietveld 拟合结果, 样品为菱面体结构, 空间群为 $R\bar{3}c$, 得到的晶格常数 a 和 c , 晶胞体积 V , 氧坐标 u_1 , Mn—O 键长 d , Mn—O—Mn 键角 Θ 以及拟合误差参数 s , R_p 和 R_{wp}

x	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	u_1	$d/\text{\AA}$	$\Theta/(\text{^\circ})$	s	$R_p/\%$	$R_{wp}/\%$
0	5.5031	13.3793	350.900	0.46157	1.9523	167.5624	1.22	4.22	5.29
0.1	5.4951	13.3872	350.078	0.46326	1.9498	168.1134	1.20	3.86	4.96
0.2	5.4962	13.3923	350.356	0.46408	1.9498	168.3775	1.20	3.83	4.86
0.3	5.5003	13.3977	351.014	0.46184	1.9523	167.6568	1.18	3.63	4.59
0.5	5.5031	13.3793	350.901	0.46158	1.9523	167.5624	1.22	4.18	5.25

表 2 系列样品 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ 在 300 和 10 K 的比饱和磁化强度 σ_S , 剩磁 σ_r 和矫顽力 H_c , 以及样品的居里温度 T_C , M_S 是由 σ_S 计算出的平均每个分子的磁矩

x	T_C/K	$T = 300 \text{ K}$				$T = 10 \text{ K}$			
		$\sigma_S/\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	M_S/μ_B	$\sigma_r/\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	$\mu_0 H_c/\text{mT}$	$\sigma_S/\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	M_S/μ_B	$\sigma_r/\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	$\mu_0 H_c/\text{mT}$
0.0	328	20.98	0.84	1.35	4.11	67.64	2.72	22.09	20.29
0.1	221	0.47	0.47	0	0	54.66	2.20	15.66	29.59
0.2	95	0	0	0	0	8.14	0.33	3.54	114.81
0.3	54	0	0	0	0	2.76	0.11	0.50	96.79
0.5	46	0	0	0	0	1.18	0.05	0.29	108.36

我们认为, 在类钙钛矿结构材料中以 Fe^{3+} 替代 Mn^{3+} , 导致样品的磁化强度下降, 是由于 ABO_3 钙钛矿结构 B 位上 Fe^{3+} 与 Mn^{3+} 的离子磁矩方向反平行排列, 从而支持了本课题组最近提出的氧化物磁有序模型 [26,27]. 根据 ABO_3 钙钛矿结构锰氧化物磁有序的双交换模型 [4], 巡游电子在 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 上巡游时, 其自旋方向保持不变. 根据洪特定则 [28], 由于过渡金属的 3d 次电子壳层最多只能容纳自旋方向相同的 5 个电子 (称为多数自旋), 多于 5 个时, 电子的自旋方向反平行排列 (称为少数自旋). 由于 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 分别有 4 个和 3 个 3d 电子, 当巡游电子到达这些 Mn 离子时, 其方向与这些离子多数自旋的方向相同. 而 Fe^{3+} 离子有 5 个 3d 电子, 当巡游电子到达 Fe^{3+} 离子时, 其方向与 Fe^{3+} 离子多数自旋的方向相反. 因

为巡游电子在巡游过程中保持其自旋方向不变, 所以导致 Fe 离子的磁矩方向与 Mn 离子反平行排列.

在 50 mT 磁场下, 样品比磁化强度 σ 随测试温度 T 的变化曲线示于图 4. 利用图 4 的数据计算出 $d\sigma/dT$ 随着测试温度的变化曲线, 示于图 5. 取图 5 中与 $d\sigma/dT$ 极小值对应的温度为居里温度, 可得样品的居里温度随 Fe 掺杂量的增加而降低, 列于表 2. 可以看出居里温度的下降也分为 2 个阶段, 当 x 从 0 增加到 0.2 时, 居里温度从 327 K 下降到 95 K, 下降了 232 K; 当 x 从 0.2 增加到 0.5 时, 居里温度从 95 K 下降到 46 K, 只下降了 49 K. 这个变化规律与图 3(e) 中饱和磁化强度随掺杂量的变化规律类似. 这种变化规律的机制不能用双交换作用和杨泰勒效应 [4] 给出满意解释, 有待于进一步研究.

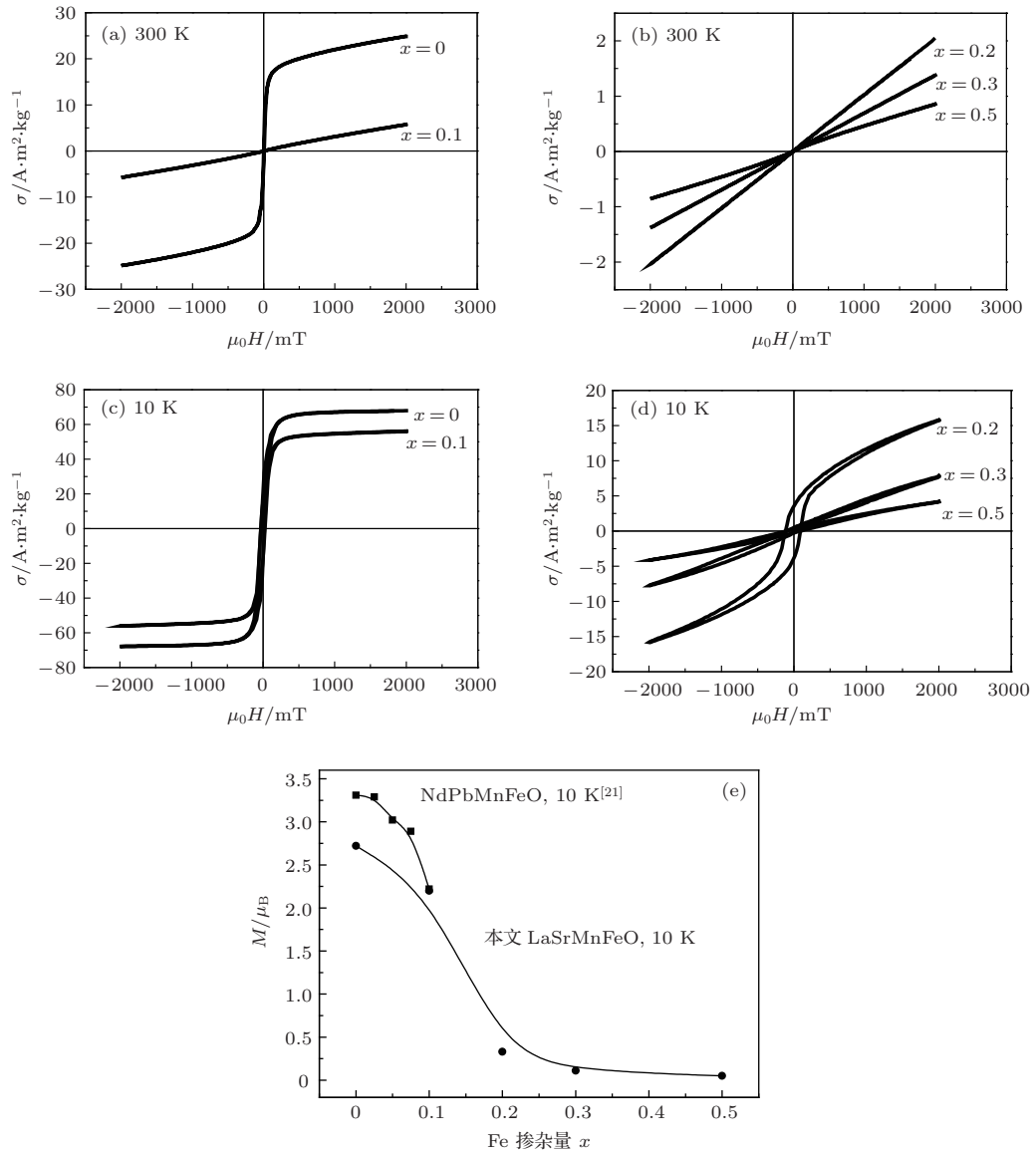


图3 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) 系列样品分别在 300 K (a), (b) 和 10 K (c), (d) 时的磁滞回线以及样品磁矩随 Fe 掺杂量 x 的变化关系 (e), 在图 (e) 中还给出了 Blanco 等^[21] 报道的 $\text{Nd}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x \leq 0.10$) 样品的磁矩

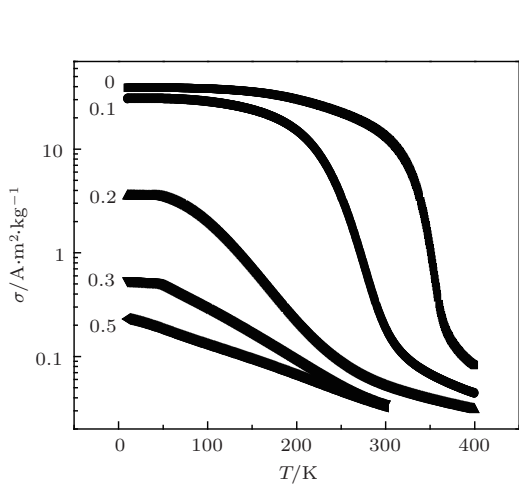


图4 在 50 mT 磁场下 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ 系列样品的磁化强度 σ 随着测试温度 T 的变化

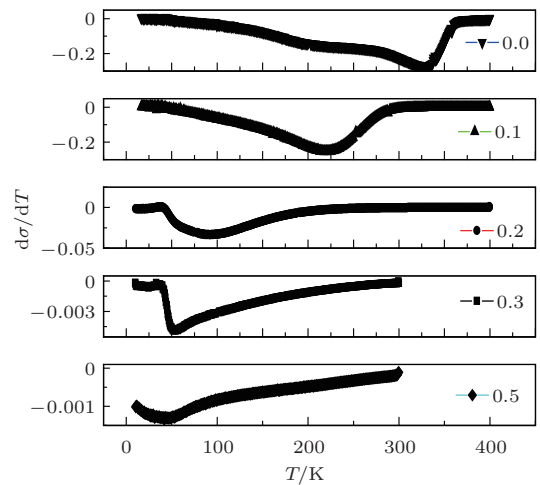


图5 由图4得出的系列样品的 $d\sigma/dT$ 随着测试温度的变化

4 结 论

利用溶胶-凝胶法制备了名义成分为 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) 的钙钛矿锰氧化物系列样品, 热处理过程采用阶梯式缓慢升温, 最高热处理温度为 1073 K. 该系列样品都具有菱面体结构. 样品的饱和磁化强度和居里温度都随着铁掺杂量的增加而降低. 其下降过程分为两个阶段, 当 x 从 0 增加到 0.2 时, 下降迅速, 当 x 从 0.2 增加到 0.5 时, 下降缓慢. 样品的饱和磁化强度随着铁掺杂量的增加而降低, 其原因之一是在 ABO_3 型钙钛矿结构锰氧化物的 B 位, Fe 离子与 Mn 离子的磁矩方向相反. 对于磁化强度的下降分为两个区域, 暗示两个区域中样品阳离子间的磁相互作用可能存在较复杂的因素, 值得进一步研究.

参考文献

- [1] Kusters R M, Singleton J, Keen D A, McGreevy R, Hayes W 1989 *Physica B: Condens. Matter* **155** 362
- [2] Chahara K, Ohno T, Kasai M, Kozono Y 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 1990
- [3] Ju H L, Kwon C, Li Q, Greene R L, Venkatesan T 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 2108
- [4] Salamon M B, Jaime M 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 583
- [5] Xie Y W, Wang D J, Shen B G, Sun J R 2007 *Chin. Phys.* **16** 3120
- [6] Feng J F, Zhao K, Huang Y H, Zhao J G, Han X F, Zhan W S, Wong H K 2005 *Chin. Phys.* **14** 1879
- [7] Lu Y, Li Q A, Di N L, Li R W, Ma X, Kou Z Q, Cheng Z H 2003 *Chin. Phys.* **12** 1301
- [8] Tao Y M, Lin L, Dong S, Liu J M 2012 *Chin. Phys. B* **21** 107502
- [9] Zhang N, Ding W P, Tan X L, Xu Y L, Xing D Y, Du Y W 1998 *Chin. Phys.* **7** 361
- [10] Hu L, Sun Y P, Wang B, Luo X, Sheng Z G, Zhu X B, Song W H, Yang Z R, Dai J M 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 097504
- [11] Xu G J, Tan W S, Cao H, Deng K M, Wu X S 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 378 (in Chinese)[徐跟建, 谭伟石, 曹辉, 邓开明, 吴小山 2009 物理学报 **58** 378]
- [12] Liu N, Yan G Q, Zhu G, Guo H Y 2012 *Rare Metals* **31** 135
- [13] Zhao H Y, Yang H, Ma J Y, Fang X, Kamran M, Dai Y M, Li M, Zhao B R, Qiu X G 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7168 (in Chinese)[赵华英, 杨欢, 马继云, 方煦, Kamran M, 戴耀民, 李明, 赵柏儒, 邱祥冈 2008 物理学报 **57** 7168]
- [14] Tang G D, Hou D L, Chen W, Zhao X, Qi W H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 144101
- [15] Tang G D, Hou D L, Chen W, Hao P, Liu G H, Liu S P, Zhang X L, Xu L Q 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 152503
- [16] Li Y F, Ji D H, Zhao Z W, Tang G D, Liu S P, Zhang Y G, Li Z Z, Yao Y X, Hou D L, Zhu M G 2011 *Rare Metals* **30** 232
- [17] Li Y F, Ji D H, Liu S P, Tang G D, Li Z Z, Yao Y X, Hou D L, Zhu M G 2012 *Rare Metals* **31** 379
- [18] Jiang K, Gong S K 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3035
- [19] Sun Y, Tong W, Xu X J, Zhang Y H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 643
- [20] Joshi L, Keshri S 2011 *Measurement* **44** 938
- [21] Blanco J J, Insausti M, Muro I Gil de, Lezama L, Rojo T 2006 *J. Solid. State. Chem.* **179** 623
- [22] Rietveld H M 1969 *J. Appl. Cryst.* **2** 65
- [23] Phillips J C 1970 *Rev. Mod. Phys.* **42** 317
- [24] Ji D H, Tang G D, Li Z Z, Hou X, Han Q J, Qi W H, Liu S R, Bian R R 2013 *J. Magn. Magn. Mater.* **326** 197
- [25] Shannon R D 1976 *Acta Cryst. A* **32** 751
- [26] Tang G D, Han Q J, Xu J, Ji D H, Qi W H, Li Z Z, Shang Z F, Zhang X Y 2014 *Physica B* **438** 91
- [27] Ji D H 2013 *Ph. D. Dissertations* (Shijiazhuang: Hebei Normal University) (in Chinese) [纪登辉 2013 博士学位论文 (石家庄: 河北师范大学)]
- [28] Chen C W 1977 *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials* (New York: North-Holland Publishing Company) p171

Structure and magnetic properties of perovskite manganites $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ *

Yang Hong Qi Wei-Hua[†] Ji Deng-Hui Shang Zhi-Feng Zhang Xiao-Yun
Xu Jing Lang Li-Li Tang Gui-De

(Hebei Advanced Thin Films Laboratory, Department of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China)

(Received 12 November 2013; revised manuscript received 12 January 2014)

Abstract

Perovskite manganites with nominal composition $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) are prepared by the sol-gel method. The samples are treated three times at 773 K, 873 K and 1073 K, separately, in which processes the temperature is slowly increased. The X-ray diffraction patterns indicate that the samples have a single phase and perovskite structure each. The dimensions of the crystalline particles, lattice constants, cell volumes of the samples are calculated using the X'Pert HighScore Plus software. The magnetic properties are measured using a Quantum Design Physical Property Measurement System. The magnetic moments of the samples at 10 K decrease with the increase of Fe doping level x . The decreasing process can be divided to two ranges: one is from $x = 0$ to $x = 0.2$, in which range the average magnetic moment per formula decreases rapidly from $2.72 \mu_B$ to $0.33 \mu_B$, while the Curie temperature decreases rapidly from 327 K to 95 K, i.e., it is reduced by 232 K; the other is from $x = 0.2$ to $x = 0.5$, in which range, however, the average magnetic moment per formula decreases slowly from $0.33 \mu_B$ to $0.05 \mu_B$, while the Curie temperature decreases slowly from 95 K to 46 K, i.e., it is reduced only by 49 K. The experimental result that the magnetic moments of the samples decrease with the increase of Fe doping level may be explained as the fact that the magnetic moment direction of the Fe cations is opposite to those of Mn cations.

Keywords: perovskite manganite, nonmetallic ferromagnetic materials, sol-gel processing, magnetic properties

PACS: 75.47.Lx, 75.50.Dd, 81.20.Fw, 74.25.Ha

DOI: 10.7498/aps.63.087503

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174069), the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. E2011205083), the Key Program of the Education Bureau of Hebei Province, China (Grant No. ZD2010129), and the Young Scientists Foundation of the Education Bureau of Hebei Province, China (Grant No. QN20131008).

[†] Corresponding author. E-mail: qiweihua1028@126.com