

K₂NiF₄ 型 Sr₂CrO₄ 的磁电性质研究

曹立朋 望贤成 刘青青 潘礼庆 顾长志 靳常青

Magnetic and electrical properties of K₂NiF₄-type Sr₂CrO₄

Cao Li-Peng Wang Xian-Cheng Liu Qing-Qing Pan Li-Qing Gu Chang-Zhi Jin Chang-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 217502 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.217502

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217502>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电子自旋共振研究 Bi_{0.2}Ca_{0.8}MnO₃ 纳米晶粒的电荷有序和自旋有序

Electron spin resonance study on charge ordering and spin ordering in nanocrystalline Bi_{0.2}Ca_{0.8}MnO₃

物理学报.2015, 64(18): 187501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187501>

钙钛矿锰氧化物 (La_{1-x}Gd_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ (x=0 0.025) 磁性和输运性质研究

Magnetic and transport properties of perovskite manganites (La_{1-x}Gd_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ (x=0 0.025) polycrystalline samples

物理学报.2015, 64(6): 067501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067501>

(Fe_{1-x}Co_x)₃BO₅ 纳米棒磁性的研究

Magnetic properties of (Fe_{1-x}Co_x)₃BO₅ nanorods

物理学报.2015, 64(5): 057501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.057501>

双层钙钛矿 (La_{1-x}Gd_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇(x=0.05) 的相分离

Phase separation of bilayered perovskite manganite (La_{1-x}Gd_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ (x=0 0.05)

物理学报.2014, 63(15): 157501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.157501>

钙钛矿锰氧化物 (La_{1-x}Eu_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇(x=0 0.15) 的磁性和电性研究

Magnetic and transport properties of layered perovskite manganites (La_{1-x}Eu_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇(x=0 0.15)

物理学报.2014, 63(14): 147503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147503>

专题: 超导和关联体系研究进展

K₂NiF₄型Sr₂CrO₄的磁电性质研究

曹立朋¹⁾²⁾ 望贤成²⁾ 刘青青²⁾ 潘礼庆³⁾ 顾长志²⁾ 靳常青^{2)†}

1) (北京科技大学数理学院物理系, 北京 100083)

2) (中国科学院物理研究所, 极端条件物理重点实验室, 北京 100190)

3) (三峡大学理学院, 磁电子与纳磁探测研究所, 宜昌 443002)

(2015年6月30日收到; 2015年7月27日收到修改稿)

以SrO和CrO₂为原料,在高温高压的条件下直接反应生成纯相的K₂NiF₄结构的Sr₂CrO₄多晶样品. 结构用粉末X射线衍射及GSAS精修表征. 磁化率测试显示样品存在一个弱的反铁磁相变,奈尔温度为 $T_N = 95$ K. 在奈尔温度以上,磁化率随温度的变化遵循居里-外斯定律. 对样品进行了电阻测试,结果显示了样品的绝缘特性.

关键词: K₂NiF₄结构, 高压, Mott-Hubbard绝缘体

PACS: 75.25.Dk, 75.47.Lx, 75.50.Ee

DOI: 10.7498/aps.64.217502

1 引言

K₂NiF₄结构的钙钛矿化合物结构简单,物性丰富,引起了大家极大的兴趣,也得到了广泛的研究. 例如Sr₂RuO₄超导体和以La₂CuO₄为母体相的铜基高温超导都属于该结构的化合物^[1-3]. 同构的Sr₂VO₄是反铁磁绝缘体,并且与铜氧化物高温超导体母体相La₂CuO₄具有一定的相似性,如V⁴⁺离子只有一个3d电子,而Cu²⁺离子在3d轨道仅有一个空穴,V⁴⁺的电子位于简并的d_{xz}/d_{yz}轨道,而Cu²⁺的空穴位于d_{x²-y²}轨道. 基于上述相似性,有计算认为在Sr₂VO₄的c轴方向施加单轴压力可以产生压力诱导的潜在超导体^[4,5]. 而有3d²电子构型(V³⁺)的LaSrVO₄同样为K₂NiF₄结构,可能是罕见的t_{2g}电子相关的自旋轨道液体^[6]. 但是对于一部分过渡金属氧化物却由于合成方面的困难导致对其研究并不充分. 含有Cr⁴⁺离子八面体配位的化合物的合成需要高温高压的条件,这限制了对该体系的研究,甚至得出的部分结论是互相矛盾的. SrCrO₃是顺磁的简单立方钙钛矿,近来的

一些研究认为部分样品在低温下会转变为反铁磁的四方结构,导致两相共存^[7,8]. 对于其输运性质,则有两种不同看法,一种认为是金属性;另一种则认为是绝缘性,在压力诱导下会发生绝缘—金属转变^[8-11]. Sr₂CrO₄有两个相:高压相 α -Sr₂CrO₄和常压相 β -Sr₂CrO₄. 常压相是Cr⁴⁺四面体配位结构,在3.2 K以下显示反铁磁序^[12]. 前期尝试以SrO和CrO₂为原料合成高压相的Sr₂CrO₄,但是没有得到纯相的样品^[13]. Matsuno等通过光学方法研究了脉冲激光沉积得到的单晶薄膜样品的电子结构,结果显示Sr₂CrO₄是光学能隙为0.3 eV的Mott-Hubbard绝缘体^[14]. Baikie等报道了常压下合成的有部分杂相的K₂NiF₄结构的Sr₂CrO₄样品,磁性测试没有发现磁相变,居里-外斯定律给出外斯常数 $\theta = -376$ K,有效磁矩3.12 μ_B ,X射线光电子谱测试表明样品中Cr的氧化态为Cr³⁺和Cr⁵⁺的混合态^[15]. α -Sr₂CrO₄也可以通过 β -Sr₂CrO₄在合适的高温高压下转化得到,产物对合成条件较为敏感. 得到的样品为反铁磁绝缘体,奈尔温度 $T_N = 112$ K,电阻测试拟合得到能隙约

* 国家自然科学基金重大研究计划项目(批准号: 91122035)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: Jin@iphy.ac.cn

1150 K, 另外在磁化率和比热测试中在 140 K 均出现一个机理尚不明确的转变^[16]. 采用广义梯度近似(GGA)和GGA+U的方法进行了第一性原理计算, 但是并不能给出正确的磁基态, 仅当 U 大于临界值的时候得到交错的面内反铁磁序^[17].

目前对 α - Sr_2CrO_4 的研究还没有得出统一的结论, 合成条件的不同可能导致样品的微观结构和物性的差异. 本文以 SrO 和 CrO_2 为原料, 在高温高压条件下直接合成了纯相的 α - Sr_2CrO_4 样品, 研究了样品的磁性与电输运性质.

2 实验

以 SrO 和 CrO_2 为原料, 按照化学配比称量的原料在充氩气的手套箱中充分混合均匀, 压成直径 6 mm, 厚约 2 mm 的片, 外面包上金箔. 使用六面顶大压机, 在约 5.5 GPa 和 1000 °C 的条件下反应 30 min, 剥开金箔, 即可得到纯相的 α - Sr_2CrO_4 样品. 对样品进行了室温粉末 X 射线衍射(XRD)测试, 粉末 XRD 数据使用 GSAS 软件做了精修. 磁性测试使用超导量子干涉仪的振动样品磁强计组件(SQUID-VSM). 块体样品电阻采用四引线法, 在物性测试系统(PPMS)上进行测试.

3 结果与讨论

粉末 XRD 与精修结果如图 1 所示, 其中黑色实线为测试结果, 红色空心圆为计算结果, 所有峰都可以指标化. α - Sr_2CrO_4 为四方结构, 空间群 $I4/mmm$, 晶格参数 $a = 3.8191 \text{ \AA}$, $c = 12.5046 \text{ \AA}$, 与之前的文献报道接近^[16]. 有两个氧的位置, 分别为 CrO_6 八面体顶角的 O_1 和 ab 面内的 O_2 , 如图 1 中晶体结构示意图所示. 精修得到的键长 $\text{Cr}-\text{O}_1$ 为 1.9180 \AA , $\text{Cr}-\text{O}_2$ 为 1.9096 \AA , 表明 CrO_6 八面体沿 c 轴方向轻微拉长, 这会导致 Cr^{4+} 离子的三个 t_{2g} 轨道在晶场的作用下进一步劈裂为能量较高的 d_{xy} 轨道和能量较低的二重简并的 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道.

磁化率随温度变化 (M - T) 曲线如图 2(a) 所示, 所加外场为 1 T. 在 2—300 K 温区内零场降温(ZFC)曲线和加场降温(FC)曲线完全重合, 在 95 K 处可以看到一个弱的反铁磁转变. 插图为 95 K 以上的居里-外斯拟合, 拟合给出外斯常数 $\theta = -364 \text{ K}$, 有效磁矩为 $\mu_{\text{eff}} = 2.9 \mu_{\text{B}}$, 这与含有两个 d 电子的局域 Cr^{4+} 离子理论值 $2.83 \mu_{\text{B}}$ 符合

的很好, 说明了样品中的局域电子态. 图 2(b) 为 M - H 曲线, 所测得温度中均未出现磁滞. 这里得到的磁性与之前文献的报道有所不同^[15,16], 其原因应该是由于合成方法的不同导致样品的差异. 但本文中 $T_{\text{N}} = 95 \text{ K}$ 的反铁磁转变机理与 Sakurai 等报道的 112 K 的反铁磁转变相似^[16].

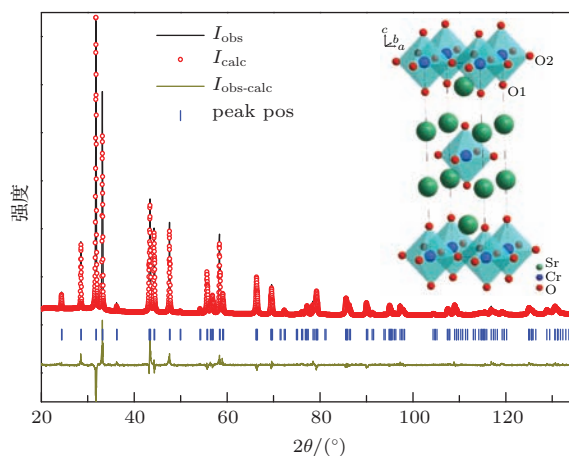


图 1 粉末 XRD 与精修结果, 插图为 α - Sr_2CrO_4 结构示意图
Fig. 1. Powder XRD and Rietveld refinement result, the inset is sketch map of α - Sr_2CrO_4 .

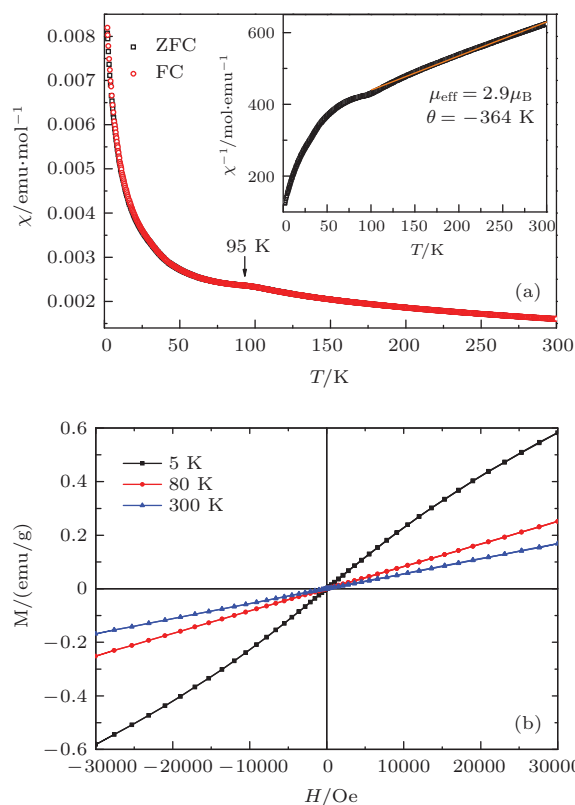


图 2 多晶 α - Sr_2CrO_4 的 MT(a) 和 MH(b) 曲线; (a) 的插图为居里-外斯拟合结果 (1 Oe = 79.5775 A/m)
Fig. 2. MT(a) and MH(b) curves of polycrystalline α - Sr_2CrO_4 . The inset of (a) shows the result of Curie-Weiss fit.

块体样品的电阻率随温度的变化曲线如图3所示, 分别测试了零场和5 T外场下的数据, 150 K以下的的数据由于超量程未能显示. 不同外场下的曲线几乎重合, 没有明显的磁电阻. 插图中显示的是用公式 $\rho \propto \exp(\Delta/k_B T)$ 拟合得到的激活能 Δ , 其中 ρ 为电阻率, k_B 为玻尔兹曼常数. 以温度的倒数为横坐标, 电阻率的对数为纵坐标, 在200 K有一个明显的拐点, 低温区150—200 K和高温区200—300 K线性拟合都很好, 分别给出激活能 $\Delta_L = 0.134$ eV和 $\Delta_H = 0.168$ eV. 绝缘行为与之前的理论计算和实验相符合[14,16,17], 由于二维的晶体结构而致能带的窄化和由于 Cr^{4+} 离子的两个d电子倾向占据简并的 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道导致轨道自由度的抑制可能是绝缘性的起因. 在磁化率和电阻随温度变化的曲线中均未发现200 K附近有转变, 上述线性拟合中出现的拐点起因还不明确. 根据Matsuno等对生长在 $\text{LaSrAlO}_4(100)$ 衬底上的 Sr_2CrO_4 薄膜样品测试的光电导谱可知, 在 b 方向(即 ab 面内)相邻 Cr^{4+} 离子的d电子跃迁给出Mott-Hubbard能隙约0.3 eV, 而O的2p带到相邻Cr的3d带跃迁给出的电荷转移(charge-transfer)能隙则大于1.5 eV; 在 c 方向, 由于 Cr^{4+} 离子之间SrO层的存在, 相应的Mott-Hubbard转移几乎没有, charge-transfer能也由于层状结构导致的 c 方向3d电子带分布少, 而比 ab 面内大了约0.5 eV. 因此, Sr_2CrO_4 是 ab 面内d电子跃迁决定的Mott-Hubbard绝缘体, 具有明显的各向异性[14]. 根据该导电机理, ab 面内的电阻率应该远小于沿 c 轴方向的电阻率, 要从电输运测试上验证导电机理, 需要制备高质量的单晶样品, 并对单晶不同方向的电阻率进行测试.

与 Sr_2CrO_4 相比, Sr_2VO_4 具有相似的结构, V^{4+} 离子有一个d电子, VO_6 八面体也是沿 c 轴拉长. 磁性测试显示105 K附近有转变, 前期的研究认为这是伴随晶格突变出现的反铁磁相变, 但后来的 μ^+ SR研究发现静态反铁磁序在8 K以下才出现, 105 K的转变是起源于电子或结构相变[5,17,18]. 尽管 Sr_2VO_4 中 V^{4+} 只有一个d电子占据简并的 d_{xz}/d_{yz} 轨道, 不存在原位库仑排斥作用, 理论上讲可能是导体, 但实验上 Sr_2VO_4 却表现为绝缘体性质, Imai等认为其中存在一种自旋和轨道有序[19]. LaSrVO_4 中 V^{3+} 离子有两个d电子和相同的氧八面体配位, 氧八面体沿 c 轴方向拉长,

电子构型和轨道占据与 Sr_2CrO_4 相似, 也是绝缘体, 但温度降至0.35 K都没有出现长程磁有序, 只在低温出现了短程磁涨落, 被认为是可能的 t_{2g} 电子相关的自旋轨道液体[6]. $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CrO}_3$ 系列样品是用高温高压合成的有 Cr^{4+} 八面体配位的钙钛矿, 经历了从立方顺磁的 SrCrO_3 到正交畸变的反铁磁 CaCrO_3 , 中间的样品也有类似 Sr_2CrO_4 中弱的反铁磁转变, 该系列样品被认为是处在局域和巡游电子态的临界位置, 存在较强的pd杂化, 可能是Mott-Hubbard和charge-transfer混合导电机理[9,10,20–23]. 与之相比, Sr_2CrO_4 的电阻远大于 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CrO}_3$ 体系, 应该主要由于二维晶体结构引起带宽变窄所致, 这种情况与 Sr_2VO_4 为绝缘体而 SrVO_3 为金属相似[14].

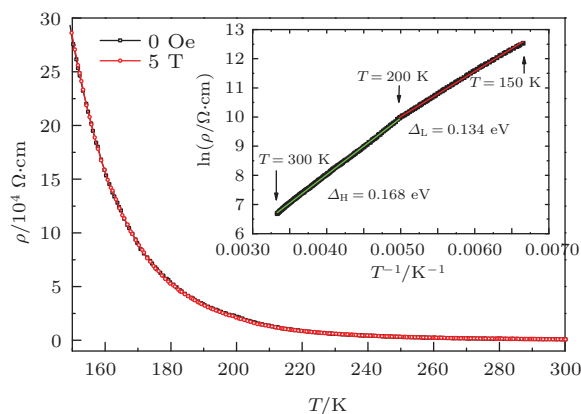


图3 零场和5 T外场下电阻率随温度变化曲线; 插图为用 $\rho \propto \exp(\Delta/k_B T)$ 拟合的激活能 Δ
 Fig. 3. The temperature dependence of resistivity under 0 and 5 T applied field. The inset shows the activation energy Δ estimated by $\rho \propto \exp(\Delta/k_B T)$.

4 结 论

在高温高压条件下用SrO和 CrO_2 作为原料直接反应生成了纯相的 α - Sr_2CrO_4 样品. XRD精修得到样品为四方结构, CrO_6 八面体沿 c 轴方向伸长. 磁化率随温度变化测量表明在 $T_N = 95$ K有一个弱的反铁磁相变, T_N 以上符合居里-外斯定律, 拟合得出外斯常数 $\theta = -364$ K, 有效磁矩为 $\mu_{\text{eff}} = 2.9 \mu_B$, 这与有两个d电子局域 Cr^{4+} 离子的理论值符合的很好, 显示了样品的局域电子态, 与电阻的绝缘行为相符. 电阻测试显示样品为绝缘体, 与 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CrO}_3$ 体系相比, Sr_2CrO_4 大的电阻和激活能源于二维晶体结构导致能带的窄化.

参考文献

- [1] Maeno Y, Hashimoto H, Yoshida K, Nishizaki S, Fujita T, Bednorz J G, Lichtenberg F 1994 *Nature* **372** 532
- [2] Chu C W, Hor P H, Meng R L, Gao L, Huang Z J, Wang Y Q 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 405
- [3] Liu Q Q, Yang H, Qin X M, Yu Y, Yang L X, Li F Y, Yu R C, Jin C Q, Uchida S 2006 *Phys. Rev. B* **74** 100506
- [4] Arita R, Yamasaki A, Held K, Matsuno J, Kuroki K 2007 *Phys. Rev. B* **75** 174521
- [5] Zhou H D, Conner B S, Balicas L, Wiebe C R 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 136403
- [6] Dun Z L, Garlea V O, Yu C, Ren Y, Choi E S, Zhang H M, Dong S, Zhou H D 2014 *Phys. Rev. B* **89** 235131
- [7] Ortega-San-Martin L, Williams A J, Rodgers J, Attfield J P, Heymann G, Huppertz H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 255701
- [8] Komarek A C, Moller T, Isobe M, Drees Y, Ulbrich H, Azuma M, Fernandez-Diaz M T, Senyshyn A, Hoelzel M, Andre G, Ueda Y, Gruninger M, Braden M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 125114
- [9] Zhou J S, Jin C Q, Long Y W, Yang L X, Goodenough J B 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 046408
- [10] Long Y W, Yang L X, Lv Y X, Liu Q Q, Jin C Q, Zhou J S, Goodenough J B 2011 *J. Phys.: Condens. Matter* **23** 355601
- [11] Yang L X, Long Y W, Jin C Q, Yu R C, Zhou J S, Goodenough J B, Liu H Z, Shen G Y, Mao H K 2008 *Joint 21st Airapt and 45th Ehprg International Conference on High Pressure Science and Technology* **121** 022017
- [12] Rani M, Sakurai H, Okubo S, Takamoto K, Nakata R, Sakurai T, Ohta H, Matsuo A, Kohama Y, Kindo K, Ahmad J 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 226001
- [13] Castillo-Martinez E, Alario-Franco M A 2007 *Solid State Sciences* **9** 564
- [14] Matsuno J, Okimoto Y, Kawasaki M, Tokura Y 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 176404
- [15] Baikie T, Ahmad Z, Srinivasan M, Maignan A, Pramana S S, White T J 2007 *J. Solid State Chem.* **180** 1538
- [16] Sakurai H 2014 *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 123701
- [17] Weng H M, Kawazoe Y, Wan X G, Dong J M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 205112
- [18] Sugiyama J, Nozaki H, Umegaki I, Higemoto W, Ansaldo E J, Brewer J H, Sakurai H, Kao T H, Yang H D, Mansson M 2014 *Phys. Rev. B* **89** 020402
- [19] Imai Y, Solovyev I, Imada M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 176405
- [20] Castillo-Martinez E, Duran A, Alario-Franco M A 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 895
- [21] Komarek A C, Streltsov S V, Isobe M, Moller T, Hoelzel M, Senyshyn A, Trots D, Fernandez-Diaz M T, Hansen T, Gotou H, Yagi T, Ueda Y, Anisimov V I, Gruninger M, Khomskii D I, Braden M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 167204
- [22] Streltsov S V, Korotin M A, Anisimov V I, Khomskii D I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 054425
- [23] Bhoje P A, Chainani A, Taguchi M, Eguchi R, Matsunami M, Ohtsuki T, Ishizaka K, Okawa M, Oura M, Senba Y, Ohashi H, Isobe M, Ueda Y, Shin S 2011 *Phys. Rev. B* **83** 165132

SPECIAL ISSUE—Progress in research of superconductivity and correlated systems

Magnetic and electrical properties of K_2NiF_4 -type Sr_2CrO_4 *

Cao Li-Peng¹⁾²⁾ Wang Xian-Cheng²⁾ Liu Qing-Qing²⁾ Pan Li-Qing³⁾
 Gu Chang-Zhi²⁾ Jin Chang-Qing^{2)†}

1) (Department of Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

2) (Key Laboratory of Extreme Conditions Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

3) (College of Science and Research Institute for New Energy, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

(Received 30 June 2015; revised manuscript received 27 July 2015)

Abstract

Sr_2CrO_4 with a K_2NiF_4 structure can be synthesized by different methods under ambient pressure and high pressure, while the properties reported are quite different. In this paper, pure phase Sr_2CrO_4 with K_2NiF_4 structure is obtained by one-step solid state reaction under high pressure and high temperature. Powders of SrO and CrO_2 are used as the starting materials. The Sr_2CrO_4 structure at room temperature is determined by powder XRD measurement and GSAS Rietveld refinement. Sr_2CrO_4 crystal is of tetragonal symmetry with space group $I4/mmm$ and its lattice parameters $a = 3.8191 \text{ \AA}$ and $c = 12.5046 \text{ \AA}$. There are two oxygen sites, apical O_1 and equatorial O_2 . The CrO_6 octahedron is slightly elongated along the c -axis, forming a longer bond $Cr-O_1 = 1.9180 \text{ \AA}$ and a shorter bond $Cr-O_2 = 1.9096 \text{ \AA}$. Temperature dependence of the magnetic susceptibility is measured in the temperature range of 2–300 K under the magnetic field 1 T. A weak antiferromagnetic transition can be seen at $T_N = 95 \text{ K}$. Above T_N , the susceptibility obeys Curie-Weiss law. The Curie-Weiss fitting gives the Weiss constant $\theta = -364 \text{ K}$ and the effective magnetic moment $\mu_{\text{eff}} = 2.9 \mu_B$, in good agreement with the theoretical value of localized Cr^{4+} , indicating the localized electronic state. Field dependence of susceptibility has been measured at different temperatures. The magnetic properties here are different from those in the previous reports, and this discrepancy is attributed to the quite different sample synthesis methods. Temperature dependence of electrical resistivity of Sr_2CrO_4 shows insulating behavior. Activation energy Δ is estimated by the relation $\rho \propto \exp(\Delta/k_B T)$ at temperature range 150–300 K. In the temperature range 150–200 K and 200–300 K the activation energies are $\Delta_L = 0.134 \text{ eV}$ and $\Delta_H = 0.168 \text{ eV}$, respectively. The insulating behavior is consistent with the previous experiment reports and the theoretical calculation, which is possibly attributed to the suppression of orbital degree of freedom, resulting from the elongation of CrO_6 octahedron and the narrow band width induced by the two-dimensional crystal structure.

Keywords: K_2NiF_4 structure, high pressure, Mott-Hubbard insulator

PACS: 75.25.Dk, 75.47.Lx, 75.50.Ee

DOI: 10.7498/aps.64.217502

* Project by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 91122035).

† Corresponding author. E-mail: Jin@iphy.ac.cn