

钙钛矿锰氧化物 ($\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x$) $_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.15$) 的磁性和电性研究*

何利民¹⁾ 冀钰¹⁾ 鲁毅¹⁾ 吴鸿业¹⁾ 张雪峰²⁾ 赵建军^{1)†}

1) (包头师范学院物理科学与技术学院, 内蒙古磁学与磁性材料重点实验室, 包头 014030)

2) (内蒙古科技大学, 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室, 包头 014010)

(2014年1月23日收到; 2014年3月31日收到修改稿)

通过传统固相反应法制备了钙钛矿锰氧化物 ($\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x$) $_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.15$) 多晶样品, 并且对其磁性和电性进行了研究. 磁性测量表明: 随着温度的降低, 样品经历了一个复杂的转变过程, 在温度为 T^* 时经历二维短程铁磁有序转变, 在温度为 T_C 时进入三维长程铁磁态. 随着 Eu 的掺杂, T^* 和 T_C 减小, 并且样品 ($\text{La}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}$) $_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 在低温区表现出自旋玻璃行为. 电性质测量表明: 在母体 $\text{La}_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 中 La 位掺杂 Eu 后电阻率明显变大, 金属绝缘转变温度 T_{MI} 降低, 磁电阻峰值增大. 这些影响归因于较小的 Eu^{3+} 离子替代 La^{3+} 离子导致平均离子半径减小, 晶格发生畸变. 此外, 较小的 Eu^{3+} 离子优先占据层间岩盐层的 R-site, 使 La^{3+} , Sr^{3+} , Eu^{3+} 离子在 ($\text{La}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}$) $_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 中的分布更加有序, 所以 $x = 0.15$ 的样品的 ρ - T 曲线只有一个峰.

关键词: 磁性, 电性, 磁电阻, 金属绝缘转变

PACS: 75.47.Lx, 75.30.Et, 73.43.Qt, 71.30.+h

DOI: 10.7498/aps.63.147503

1 引言

由于庞磁电阻效应以及一系列独特的物理现象的发现, 钙钛矿锰氧化物一直是电子强关联领域的研究热点. 在这些氧化物中, 由于晶格、轨道、电荷和自旋四个自由度之间的相互作用, 产生了各种复杂的基态背景, 包括不同类型的轨道有序、电荷有序和自旋有序等^[1-4]. 一般泛指的锰氧化物是基于钙钛矿结构而言的, 它的通式可以写为 $(\text{R}, \text{A})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ (其中 R 为稀土元素, A 为碱土元素), 通常也称作 Ruddlesden-Popper (RP) 相.

近年来, $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [LSMO(327)] 型钙钛矿锰氧化物受到人们极大的重视和广泛的研

究^[5-7]. 双层锰氧化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 由一对 MnO_2 层和一层 $(\text{LaSr})_2\text{O}_2$ 岩盐层沿着 c 方向交替堆积组成, 其具有特殊的准二维层状结构和各向异性的交换作用, 从而导致二维磁有序、低温磁电阻效应等现象的出现^[8,9]. 在该类型化合物中有较大磁电阻的原因是铁磁 (FM) 的 MnO_2 双层中的电子可以隧穿过绝缘的岩盐层, 出现隧道磁电阻效应, 同时 ab 面和 c 方向的不对称性也导致了磁性和导电性的各向异性. 与三维 Mn-O 网络结构的 ABO_3 型锰氧化物相比, 它具有更丰富的物理内涵, 是研究电荷、轨道、晶格、自旋间的理想材料.

正如我们所知, 一些关于 $\text{Ln}_{2-2x}\text{M}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 系列化合物的研究表明, 层状钙钛矿锰氧化物的性质敏感地依赖其原子变化及 Ln 位离子的

* 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)、内蒙高校科学研究基金 (批准号: NJZZ11166, NJ10163, NJZY12202) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: nmzhaojianjun@126.com

掺杂浓度^[10]. 例如: Gd掺杂的层状锰氧化物(La_{0.8}Gd_{0.2})_{1.4}Sr_{1.6}Mn₂O₇, 在温度低于30 K时表现出无磁性的自旋玻璃态^[11]. 在La位掺杂少量Nd可导致长程FM有序减弱和消失^[12]. 因此, Ln位不同的离子大小极大地影响磁性能. 本文对Eu掺杂的(La_{1-x}Eu_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇($x = 0, 0.15$)样品开展了研究, 对其磁性和电输运性质进行了详细的探究.

2 实验

采用传统的高温固相反应法, 制备了层状钙钛矿锰氧化物(La_{1-x}Eu_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ ($x = 0, 0.15$)多晶样品. 按要求的的名义组分称量纯度优于99.99%的La₂O₃, Eu₂O₃, SrCO₃, MnCO₃粉料, 在玛瑙碾钵中充分研磨均匀后, 将样品在1000 °C下煅烧24 h; 再次研磨后, 压成圆片状, 在1350 °C煅烧24 h后随炉冷却. 最后得到 $\phi = 10$ mm, 厚度约为2 mm的外观平整、黑亮、坚硬而无裂纹的样品. 使用X射线衍射仪(XRD)检查样品的质量; 采用超导量子磁强计SQUID(Quantum Design, MPMS-7)进行磁性测量; 电输运使用标准的四端法测量. 定义磁电阻值为 $MR(\%) = \frac{\rho(0) - \rho(H)}{\rho(H)} \times 100$, $\rho(0)$ 和 $\rho(H)$ 分别表示外加磁场为0和H时的电阻率.

3 结果与分析

图1为(La_{1-x}Eu_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ ($x = 0, 0.15$)系列样品的室温X射线衍射图. 由图可知: 随着掺杂量 x 的增加, 样品La_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇和(La_{0.85}Eu_{0.15})_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇的结构无明显变化, 均为单相的Sr₃Ti₂O₇型四方结构, 空间群为I4/mmm. (La_{1-x}Eu_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇的晶格参数, 晶胞的体积以及 c/α 的比值如表1所示. 从表1中可看出, $x = 0.15$ 的样品的晶格参数和晶胞体积比母体La_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇的晶格参数, 晶胞体积小, 而 c/α 的比值增大.

图2为(La_{1-x}Eu_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇系列样品的磁化强度随温度的变化, ZFC和FC分别代表零场冷却和带场冷却, 外加磁场为0.01 T. 由图可知, 这两个样品的 $M-T$ 曲线表现出相似的变化趋势. 对于母体样品La_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇, 在温度区间225—275 K磁化强度明显增加, 这表明二维(2D)

短程FM有序在温度 T^* 大约为248 K(定义此温度为在 dM/dT 曲线上对应一极小值)形成. 随着温度的继续降低, 在110—130 K之间时, 磁化强度突然迅速增加, 样品在居里温度 $T_C = 125$ K时经历三维(3D)长程FM有序转变. 在相关文献[8, 12, 13]中也报道过相似的现象.

这两个转变温度与各向异性交换相互作用有关. 同一平面内的交换相互作用引起较高的2D转变温度 T^* , 而较低的3D转变温度 T_C 是由于不在同一平面内的交换相互作用所引起的^[5,14]. 与母体La_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇对比发现, 掺杂Eu的样品(La_{0.85}Eu_{0.15})_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇的磁转变温度 T^* 和 T_C 分别下降到218 K和55 K, 并且ZFC和FC曲线在温度为45 K时表现出明显的分叉, 表明在温度低于45 K时系统存在自旋玻璃态. 这种自旋玻璃行为的出现归因于FM和反铁磁(AFM)的相互作用, 在系统中形成一种无序的状态.

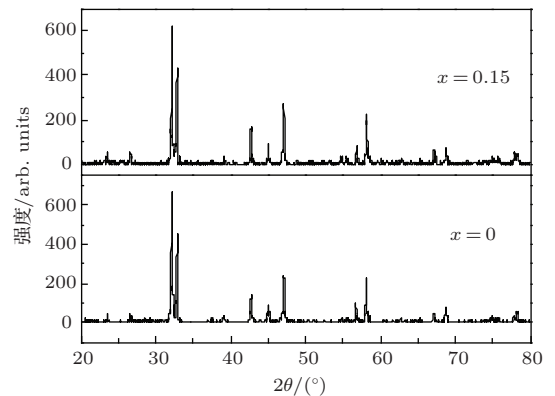


图1 室温下(La_{1-x}Eu_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ ($x = 0, 0.15$)样品的XRD衍射谱

表1 (La_{1-x}Eu_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ ($x = 0, 0.15$)晶格参数, 晶胞的体积以及 c/α 的比

x	$\alpha/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	c/α
0	3.87261	20.055	300.77	5.1787
0.15	3.86068	20.11099	299.75	5.2092

图3为(La_{1-x}Eu_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ ($x = 0, 0.15$)系列样品在温度为20 K和100 K时的磁化强度随磁场($M-H$)的变化曲线, 母体样品在温度为100 K时的 $M-H$ 曲线趋于饱和状态, 可以观察到3D长程FM有序, 这表明样品在低温区域是铁磁性的. 而样品(La_{0.85}Eu_{0.15})_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇在温度为20 K时的 $M-H$ 曲线几乎为一条直线, 没有饱和的趋势, 并且自发磁化强度明显降低. 这表明长程铁磁有序受挫或者已被毁坏, 自旋倾斜发生.

少量的Eu掺杂后,引起了样品的磁性变化. 较小的Eu³⁺替代La³⁺削弱了层间相互作用. 与此同时, Eu³⁺离子与Mn离子的局部自旋相互作用以及在层间方向各向异性相互作用都破坏了Mn亚晶格的FM有序. 这两种影响导致沿层间方向自旋倾斜的发生, 以及3D长程FM有序的减弱. (La_{0.85}Eu_{0.15})_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇的ZFC和FC磁化强度表明, 随着团簇之间的自旋倾斜, 系统内存在FM团簇^[12].

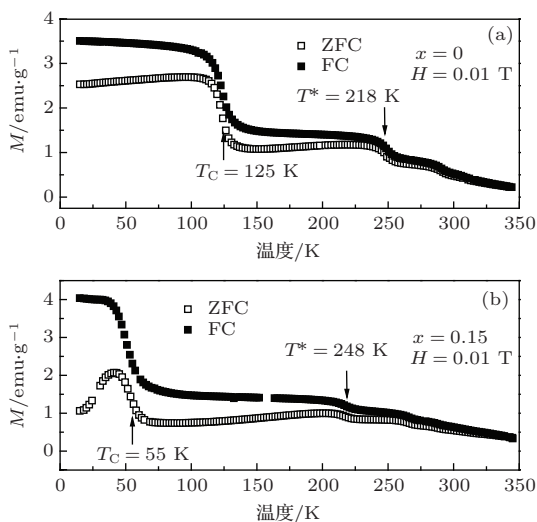


图2 磁场为0.01 T时, (La_{1-x}Eu_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇的磁化强度随温度的变化 ZFC和FC分别表示零场冷却和带场冷却; (a) x = 0; (b) x = 0.15

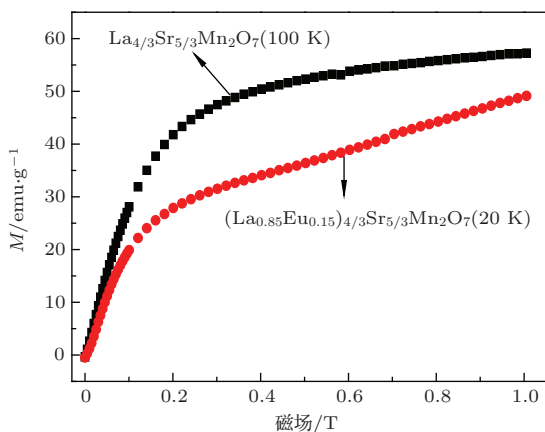


图3 温度为20 K和100K时, (La_{1-x}Eu_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ (x = 0, 0.15)样品的磁化强度随磁场的变化

图4为(La_{1-x}Eu_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ (x = 0, 0.15)样品在0 T和1 T磁场下电阻率和磁电阻随温度的变化曲线. 观察图4发现, 随着温度的降低, 两个样品的电阻率都出现一个峰值, 这表明在样品中存在金属绝缘(MI)转变. 此外, 磁场对电阻率起到抑制作用, 加场后的电阻率小于零场

下的电阻率. 随着Eu³⁺掺杂浓度的增加电阻率变大. 母体La_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇在1 T时的ρ-T曲线表现出两个MI转变温度(图4(a)中标记的峰A和峰B), 相似的情况Liu等^[15]也报道过. 出现两个MI转变温度是因为La或Sr离子有两种可占据的晶位, 一个是MnO₂双层内的12配位的P-site另一个是层间岩盐层的九配位的R-site, 半径较小的离子优先占据R-site, 但由于La³⁺和Sr³⁺离子半径相差不多, 所以这两种离子在R-site和P-site的分布是无序的. ρ-T曲线中的峰A和峰B代表两种相. 随着La³⁺离子被半径较小的Eu³⁺离子所取代, Eu³⁺离子占据R-site, 因此La³⁺, Sr³⁺, Eu³⁺离子在(La_{0.85}Eu_{0.15})_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇中的分布比在母体样品中的分布更加有序, 所以样品(La_{0.85}Eu_{0.15})_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇的ρ-T曲线只存在一个峰.

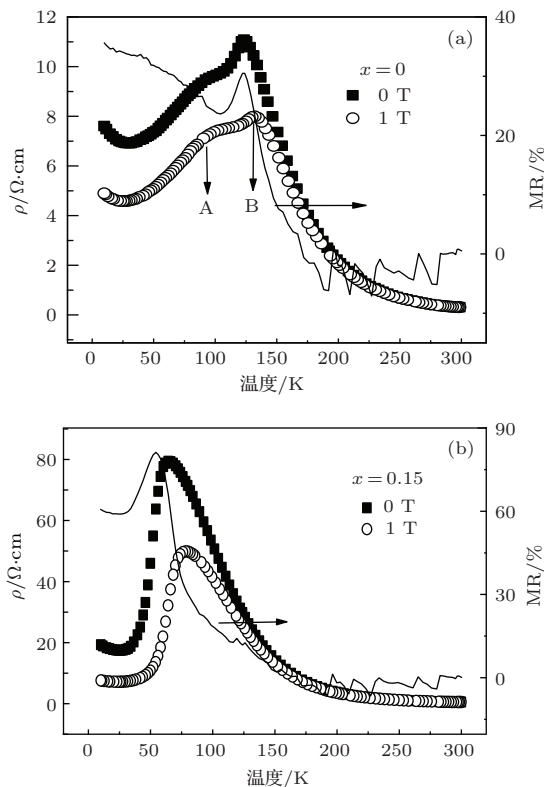


图4 (a) x = 0和(b) x = 0.15的样品在磁场为0 T和1 T时的电阻率和磁电阻随温度的变化

母体La_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇的MI转变温度T_{MI}约为125 K, MR在温度124 K时出现的峰值为30.5%, 而掺杂的样品(La_{0.85}Eu_{0.15})_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇的T_{MI}降低到66 K, MR在温度55 K时出现的峰值为81.2%. 出现上述现象的原因是: Eu替代La减小了平均离子半径, 晶格发生畸变, 从而导致电

子的流动变得更加局域化, 流动性降低, 最终导致样品 $(\text{La}_{0.85}\text{Eu}_{0.15})_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的 FM 性和金属性质减弱. 所以 MI 和 MR 的最高温度逐渐减小.

4 结 论

通过传统固相反应法制备了 $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0,0.15$) 系列多晶样品, 研究了 Eu 掺杂后对磁性和电输运性质的影响. 研究表明: Eu^{3+} 替代 La^{3+} 很大程度地影响了母体 $\text{La}_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的磁性和电输运性质. 在母体中掺杂较小的 Eu^{3+} 后, 使 3D 长程 FM 有序和 2D 短程 FM 有序减弱, T_C 和 T^* 降低, MI 转变伴随着 3DFM 转变发生, 表现出混合价氧化物所共有的现象——庞磁电阻效应.

参考文献

- [1] Imada M, Fujimori A, Tokura Y 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039
- [2] Zhao J J, Xing R, Lu Y, Haosi B Y, Zhao M Y, Jin X, Zheng L, Ning W, Sun Y, Cheng Z H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2721
- [3] Zhao J J, Lu Y, Haosi B Y, Xing R, Yang R F, Li Q A, Sun Y, Cheng Z H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2717
- [4] Wang G Y, Guo H Y, Mao Q, Yang G, Peng Z S 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8883 (in Chinese) [王桂英, 郭焕银, 毛强, 杨刚, 彭振生 2010 物理学报 **59** 8883]
- [5] Moritomo Y, Asamitsu A, Kuwahara H, Tokura Y 1996 *Nature* **380** 141
- [6] 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]
- [7] Chattopadhyay S, Giri S, Majumdar S 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 083915
- [8] Kimura T, Tomioka Y, Kuwahara H, Asamitsu A, Tamura M, Tokura Y 1996 *Science* **274** 1698
- [9] Argyriou D N, Mitchell J F, Radaelli P G, Bordallo H N, Cox D E, Medarde M, Jorgensen J D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 8695
- [10] Yang R F, Sun Y, He W, Li Q A, Cheng Z H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 032502
- [11] Dho J H, Kim W S, Hur N H 2001 *Phys. Rev. B* **65** 024404
- [12] Zhang J, Wang F W, Zhang P L, Yan Q W 2000 *Mater. Sci. Eng. B* **76** 6
- [13] Wang A H, Liu Y, Zhang Z Y, Long Y, Cao G H 2004 *Solid State Commun.* **130** 293
- [14] Asano H, Hayakawa J, Matsui M 1997 *Phys. Rev. B* **56** 5395
- [15] Liu L, Xia Z C, Yuan S L 2006 *Mater. Sci. Eng. B* **127** 55

Magnetic and transport properties of layered perovskite manganites $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.15$)*

He Li-Min¹⁾ Ji Yu¹⁾ Lu Yi¹⁾ Wu Hong-Ye¹⁾ Zhang Xue-Feng²⁾ Zhao Jian-Jun^{1)†}

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

2) (Inner Mongolia Key Laboratory for Utilization of Bayan Obo Multi-Metallic Resources: Elected State Key Laboratory, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

(Received 23 January 2014; revised manuscript received 31 March 2014)

Abstract

The samples $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.15$) were prepared by the traditional solid-state reaction, and their magnetic and electrical properties were investigated. The magnetization measurement reveals that as temperature lowers, all the samples undergo a complex magnetic transition process: they transform from the two-dimensional short-range ferromagnetic order at T^* into the three-dimensional long-range ferromagnetic state at T_C . With the increase of Eu doping, T^* and T_C are both reduced, and the sample $(\text{La}_{0.85}\text{Eu}_{0.15})_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ exhibits spin-glass-like behaviour in a low temperature region. Electrical property measurements show that with the increase of Eu concentration, resistivity sharply increases, the metal-insulator transition temperature decreases and the magnetoresistance peak increases. These effects are attributed to the decrease of the average ionic radius diminution and the lattice distortion due to the substitution of the smaller Eu^{3+} ions for La^{3+} ions. In addition, the small-sized Eu^{3+} ion preferentially occupies the R site in the rock-salt layer, then the distributions of La^{3+} , Sr^{3+} , Eu^{3+} ions in the sample $(\text{La}_{0.85}\text{Eu}_{0.15})_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ should be more orderly, so there is only one peak in the ρ - T curve of the sample with $x = 0.15$.

Keywords: magnetic property, electrical property, magnetoresistance, metal-insulator transition

PACS: 75.47.Lx, 75.30.Et, 73.43.Qt, 71.30.+h

DOI: 10.7498/aps.63.147503

* 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 Science Foundation of the Inner Mongolia Higher Education Institutions of China (Grant Nos. NJZZ11166, NJ10163, NJZY12202).

† Corresponding author. E-mail: nmzhaojianjun@126.com