磁性多功能材料专题

层状钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{1.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.05$) 的磁性和电性研究王洪金^①, 郑琳^{①*}, 邢茹^①, 赵建军^①, 鲁毅^①, 成昭华^②^① 包头师范学院物理科学与技术学院, 包头 014030;^② 中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100190

*联系人, E-mail: zhenglin198172@126.com

收稿日期: 2012-02-13; 接受日期: 2012-05-28; 网络出版日期: 2012-06-18

国家自然科学基金(批准号: 50862007, 11164019, 11064008)、内蒙古自治区科学基金(编号: 2011MS0101, 2011MS0108, 2010BS0103, 200607010102)和内蒙古高校科研重点项目基金(编号: NJZZ11166, NJ10163, NJ09141)资助项目

摘要 采用传统的固相烧结法制备了多晶样品 $\text{La}_{1.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.05$), 并对其磁性和电性进行了研究. 研究表明: 当 $x=0.05$ 的 Gd 掺入后, 由于铁磁性的减弱导致样品的磁化强度、二维磁转变温度 T_{2D} 和三维磁转变温度 T_{3D} 都随之降低, 并且在低温下有自旋玻璃态出现. 此外, 样品的金属-绝缘体转变温度 T_{MI} 降低, 电阻率增大. 以上现象的产生可归结为: 由于 Gd 掺杂导致了晶格失配, 减弱了双交换作用, 致使上述现象出现.

关键词 层状钙钛矿, 磁性, 电性**PACS:** 75.47.Lx, 72.15.Gd, 75.30.Et**doi:** 10.1360/132012-136

20 世纪 90 年代, 人们在混合价 ABO_3 型钙钛矿结构的锰氧化物中发现了庞磁电阻效应从而由于其丰富的物理性质以及潜在的应用价值而引起了国内外科研工作者的广泛关注^[1-4]. 近些年来, 在层状钙钛矿结构的锰氧化物 $(\text{R}, \text{M})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 中也发现了庞磁电阻效应的存在. $(\text{R}, \text{M})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 从结构上可以看成是双层钙钛矿与岩盐层交替堆积而成, 构成了天然的铁磁金属层-绝缘体层-铁磁金属层的隧道结构. 与 ABO_3 型氧化物相比, $(\text{R}, \text{M})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 型氧化物由于结构的特点, 使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^[5,6].

目前人们对层状钙钛矿结构锰氧化物的镧位掺杂已经有很多研究^[7-11], 变价掺杂钙钛矿结构 Mn 氧化物是一强关联电子体系, 不同自由度、相互作用和能量相互竞争导致多种电子奇异态的出现和丰富的磁电性质及相图. 双层钙钛矿结构 Mn 氧化物由于比较难制备, 同时具有单层结构所没有的层间交换作用, 本文关于 Gd 掺杂的双层钙钛矿结构的研究有一定的意义.

引用格式: 王洪金, 郑琳, 邢茹, 等. 层状钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{1.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.05$) 的磁性和电性研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2012, 42: 695–698
Wang H J, Zheng L, Xing R, et al. Magnetic and transport properties of bilayered perovskite manganites $\text{La}_{1.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.05$) (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2012, 42: 695–698, doi: 10.1360/132012-136

1 实验

将高纯度的 La_2O_3 , MnCO_3 , SrCO_3 , Gd_2O_3 按照化学计量比配料, 经混和研磨, 在 1000°C 预烧 24 h, 预烧后的粉末再次研磨, 压片成型, 在 1350°C 下烧结 24 h, 将此过程重复一次, 以致获得均匀高质量的单相. 用 X 射线衍射仪 (XRD) 来分析样品的晶体结构; 用 MPMS-7 型超导量子干涉仪 (SQUID) 来测量样品的磁性, 测量磁性时采用零场冷却和带场冷却法分别测出 ZFC 和 FC 曲线; 用直流四端法来测量材料的电性. 磁电阻按照以下形式定义为

$$MR(\%) = \frac{\rho(0) - \rho(H)}{\rho(0)} \times 100, \quad (1)$$

其中 $\rho(0)$ 和 $\rho(H)$ 分别表示零场和磁场为 5 T 下样品的电阻.

2 结果与分析

图 1 为 $\text{La}_{1.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.05$) 系列样品的 X 射线衍射图. 如图 1 可见, 随着掺杂量 x 的增加, 所有样品的结构无明显变化, 均为单相的 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型四方结构, 空间群为 I4/mmm .

图 2 给出当磁场为 0.1 T 时, $\text{La}_{1.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 样品的磁化强度随温度变化关系, 其中 ZFC 和 FC 分别表示零场冷却和带场冷却下的曲线.

从图 2 可以看出, 对于未掺杂的 $x=0$ 样品, 当温度从室温开始降低时, 磁化强度先是缓慢增加在温度为 $200\text{ K} < T_{2D} < 225\text{ K}$ 范围内出现二维短程铁磁有序, 随着温度的继续降低, 磁化强度急剧增加, 形成了三维长程铁磁有序, 此时对应的温度 $T_{3D} \approx 125\text{ K}$. 温度进一步降低时 ZFC 曲线和 FC 曲线出现分歧, 这

种分歧是由铁磁和反铁磁之间的相互竞争所导致的, 此现象与文献[9,12,13]相同. 对于 $x=0.05$ 的样品同样可以看到随着温度的降低, 同样有两个转变温度 T_{2D} 和 T_{3D} 出现, 但是相较于未掺杂样品, 此时的两个转变温度值降低到 $175\text{ K} < T_{2D} < 200\text{ K}$ 和 $T_{3D} \approx 100\text{ K}$. 当温度降低到 50 K 以下时, ZFC 曲线和 FC 曲线的分歧增大, 出现类似于自旋玻璃态的特征, 这种自旋玻璃态曾在 ABO_3 结构的钙钛矿中发现. 与此同时, 将两个样品相比较发现, 当有 Gd 掺杂后, 磁化强度减小. 以上现象可解释为 Gd^{3+} (0.122 nm) 半径小于 La^{3+} (0.136 nm) 半径, 因此当 La^{3+} 被 Gd^{3+} 替代后, 导致了晶格失配, 由此减弱了双交换作用, 相较于双交换作用的降低, 超交换作用有所增加, 而双交换作用是基于 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 构型主导铁磁有序, 超交换作用基于 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 构型主导反铁磁有序, 因此在 Gd 掺杂后, 磁转变、磁性都随之降低, 并且由于两种作用

图 1 室温下 $\text{La}_{1.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.05$) 的 X 射线衍射谱

Figure 1 XRD pattern of $\text{La}_{1.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.05$) at room temperature.

图 2 0.1 T 磁场下 $\text{La}_{1.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 样品 ($x=0, 0.05$) 的磁化强度随温度的变化关系

Figure 2 Temperature dependence of the magnetization M in a 0.1 T field for $\text{La}_{1.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.05$) samples.

图 3 $\text{La}_{1.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.05$) 样品在零场和 5 T 下电阻率随温度变化关系

Figure 3 Temperature dependence of resistivities for $\text{La}_{1.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.05$) samples at the field of the 0 and 5 T.

之间的竞争产生了自旋玻璃态.

图 3 是 $\text{La}_{1.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 在零场和 5 T 磁场下的电阻率随温度的变化曲线.

从图 3 中明显看出, 当无外磁场存在时, 样品 $x=0$ 和 0.05 的电阻率曲线都存在一峰值, 此时的温度称为金属-绝缘体转变温度 T_{MI} , 它们对应于各自的三维磁转变温度, 但是有 Gd 掺杂后, T_{MI} 有所下降. 当外磁场 $H=5$ T 时, 样品电阻率明显减小, 这是由于外磁场抑制了磁矩的无序和电子的自旋散射, 从而导致电阻减小. 另外, $x=0$ 样品的电阻率曲线有双峰(图 3 中 A 和 B 所示)出现, 而 $x=0.05$ 样品只有单峰存在, 相同的现象在文献[14]也有过报道, 其原因可解释为: La 和 Sr 原子都有两种可占据的位置, 一个是位于铁磁层内 12 配位的 P 位, 另一个是位于层间岩盐层内的 9 配位的 R 位, 半径不同的原子占据这两个位置的几率不同, 半径大的原子优先占据 P 位, 半径小的原子优先占据 R 位, 由于 La 和 Sr 原子的半径相差很

小, 所以在两种位置的占据是无序的, 因而形成两种化合物, 由于它们间的结构差别非常微小, 利用 XRD 无法将其区分, 从而导致双峰出现. 当 Gd 掺入后, Gd 的半径小于 La 和 Sr 的半径, 将优先占据 R 位, 使 Gd, La 和 Sr 的分布趋于有序, 因而双峰逐步消失. 此外, 对于掺杂 Gd 的样品比未掺杂的电阻率增大, 这是由于 Gd 的代替减弱了双交换作用.

3 结论

主要研究了层状锰氧化物 $\text{La}_{1.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.05$) 的磁性和电特性, 研究表明: $x=0$ 时, 随着温度的降低 $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的磁化强度存在着二维铁磁转变和三维铁磁转变, 当 $x=0.05$ 时, 由于 Gd 的掺入导致晶格失配, 减弱了双交换作用, 导致二维磁转变和三维磁转变降低. 另外, 也由于相同的原因致使 $x=0.05$ 样品的金属-绝缘体温度减小.

参考文献

- 1 Moritomo Y, Asamitsu A, Kuwahara H, et al. Giant magnetoresistance of manganese oxides with a layered perovskite structure. *Nature*, 1996, 380: 141–144
- 2 Liu N, Tong W, Zhang Y H. Phase separation and abnormal transport behaviours in $\text{La}_{0.7-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ system. *Chin Phys*, 2004, 13: 958–967
- 3 Peng Z S. Transport properties and CMR effect in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (in Chinese). *J Chin Rare Earth Soc*, 2003, 21(6): 664–667 [彭振生. $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 中的输运机制与 CMR 效应. 中国稀土学报, 2003, 21(6): 664–667]
- 4 Liu J, Zhang B Z, Zhang W, et al. Crystal Structure and Magnetic Properties of $(\text{La}_{1-x}\text{RE}_x)_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}; x=0.1-0.5$) (in Chinese). *J Chin Rare Earth Soc*, 2004, 22(6): 765–768 [刘建, 张炳哲, 张伟, 等. $(\text{La}_{1-x}\text{RE}_x)_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}; x=0.1-0.5$) 的晶体结构及磁性研究. 中国稀土学报, 2004, 22(6): 765–768]
- 5 Kimura T, Tomioka Y, Kuwahara H, et al. Interplane tunneling magnetoresistance in a layered manganite crystal. *Science*, 1996, 274(5293): 1698–1701
- 6 Argyriou D N, Mitchell J F, Radaelli P G, et al. Lattice effects and magnetic structure in the layered colossal magnetoresistance manganite

- $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, $x=0.3$. Phys Rev B, 1999, 59(13): 8695–8702
- 7 Battle P D, Green M A, Laskey N S, et al. Control of electronic properties by lanthanide size and manganese oxidation state in the MnIII/MnIV Ruddlesden-Popper phases $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$. J Mater Chem, 1997, 7: 977–998
 - 8 Joonghoe D, Kim W S, Hur N H. Relaxorlike spin-glass phase in the layered manganite $(\text{La}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Phys Rev B, 2001, 65: 024404
 - 9 Zhang J, Wang F W, Zhang P L, et al. Effect of lanthanide substitution on structure and magnetic properties in layered perovskite $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Mater Sci Eng B, 2000, 76(1): 6–9
 - 10 Ma X, Kou Z Q, Di N L, et al. Effects of Dy^{3+} ions on the magnetic and transport properties of $\text{La}_{1.3-y}\text{Dy}_y\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$. J Magn Magn Mater, 2005, 285: 439–442
 - 11 Zhao J J, Lu Y, Xing R, et al. Spontaneous magnetization and resistivity jumps in bilayered manganite $(\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$ single crystals. Chin Phys B, 2008, 17(7): 2717–2720
 - 12 Kimura T, Tomioka Y, Kuwahara H, et al. Interplane tunneling magnetoresistance in a layered manganite crystal. Science, 1996, 274: 1698–1701
 - 13 Wang A H, Liu Y, Zhang Z Y, et al. Magnetic entropy change and colossal magnetoresistance effect in the layered perovskite $\text{La}_{1.34}\text{Sr}_{1.66}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Solid State Commun, 2004, 130: 293–296
 - 14 Liu L, Xia Z C, Yuan S L. Electrical transport and magnetic properties of $\text{La}_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Mater Sci Eng B, 2006, 127(1): 55–57

Magnetic and transport properties of bilayered perovskite manganites $\text{La}_{1.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.05$)

WANG HongJin¹, ZHENG Lin^{1*}, XING Ru¹, ZHAO JianJun¹, LU Yi¹
& CHENG ZhaoHua²

¹ Department of Physics, Baotou Normal University, Baotou 014030, China;

² State Key Laboratory of Magnetism and Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Samples $\text{La}_{1.3-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.05$) were prepared by solid state reaction method. The effect of Gd substitution for La site in layered manganese oxides $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$ on the magnetic and electrical properties has been investigated. The spin-glass behavior was observed at the temperature below 50 K for $x = 0.05$ sample. The doping of Gd ions induces the decrease of magnetization, 2D magnetic transition temperature, 3D magnetic transition temperature and metal-insulator transition temperature as well as the increase of resistance. These phenomenons are probably ascribed to the weakening of double exchange interaction as a result of crystal lattice mismatch with Gd ions doping.

bilayered perovskite, magnetic property, electrical property

PACS: 75.47.Lx, 72.15.Gd, 75.30.Et

doi: 10.1360/132012-136