

双层钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{1.2-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.05$) 多晶的磁性研究

金香, 鲁毅, 曹凤泽, 陈红伟, 赵建军[†]

包头师范学院 内蒙古自治区高等学校磁学与磁性材料重点实验室, 内蒙古 包头 014030

收稿日期: 2018-01-05; 接收日期: 2018-12-17

【摘要】 多晶样品 $\text{La}_{1.2-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.05$) 采用传统固相反应法制备, 通过测量样品的磁化强度与温度变化曲线 ($M-T$) 以及不同温度下磁化强度与外加磁场的变化曲线 ($M-H$) 对样品的磁性进行了研究. 研究发现, 在 15 K~400 K 的测量温度范围内, 在类 Griffiths 相温度 ($T_G \approx 360$ K) 以上, 样品处于纯顺磁态; 在奈尔温度 ($T_N \approx 183$ K)~ T_G 范围内, 系统处于反铁磁-铁磁共存态, 存在类 Griffiths 相, 随温度的降低, 样品的铁磁性逐渐增强; 在 T_N 以下, 随温度的降低, 铁磁性逐渐减弱, 反铁磁性增强, 样品呈现出了团簇玻璃行为. 另外, 在居里温度 $T_C \approx 210$ K 附近, 系统发生了二级相变, 样品在 7 T 外加磁场下的最大磁熵变绝对值为 0.6 J/(kg·K).

关键词: 双层钙钛矿; 磁性; 类 Griffiths 相; 磁熵变

PACS: 75.47.Lx, 77.80.B- , 75.30

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.01.002

Study on The Magnetic of Double Perovskite Manganese Oxides $\text{La}_{1.2-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.05$)

JIN Xiang, LU Yi, CAO Fengze, CHEN Hongwei, ZHAO Jianjun[†]

Key Laboratory of Magnetism and Magnetic Materials at Universities of Inner Mongolia
Autonomous Region, Baotou Teachers College, Baotou 014030, China

Received date: 2018-01-05; accepted date: 2018-12-17

【Abstract】 Polycrystalline samples of double-layered manganite $\text{La}_{1.2-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.05$) with the perovskite structure were prepared by conventional solid-state reaction. By measuring the dependence of magnetization on temperature and also on magnetic field, the magnetic properties in the temperature range of 15 K~400 K were investigated. Above the Griffiths-like temperature T_G ($T_G \approx 360$ K), the samples enter a pure paramagnetic state. In the temperature range $T_N - T_G$, the ferromagnetism gradually enhances with decreasing temperatures, where $T_N \approx 183$ K is the Neel temperature. Coexistence of ferromagnetic and paramagnetic characteristics is observed. At temperatures below T_N , the antiferromagnetism enhances and the ferromagnetism reduces, and behavior like clustered spin glass appear. Near the $T_C \approx 210$ K, the sample displays a second-order transition. When applied magnetic field is 7 T, there is the maximum magnetic entropy change $|\Delta S_M|$ value of the samples in the vicinity of the Curie temperature (T_C), and the value of $|\Delta S_M|$ reaches 0.6 J/kg·K.

* 国家自然科学基金 (11164019, 51562032, 61565013); 内蒙古自然科学基金 (2015MS0109); 内蒙古高校科研重点项目基金 (NJZZ11166, NJZY16237, NJZY12202); 包头市科技局项目 (2015Z2011) 包头师范学院青年科学研究基金 (BSYKJ2014-22) 资助的课题.

[†] zhaojianjun197174@163.com

Keywords: double-layered manganite; magnetic properties; Griffiths-like phase; magnetic entropy change

PACS: 75.47.Lx, 77.80.B- , 75.30

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.01.002

1 引言

双层钙钛矿锰氧化物 $(R,A)_3Mn_2O_7$ 由于其表现出的独特的庞磁电阻效应、磁热效应和相分离等^[1-3]物理现象而备受关注.从之前的研究中发现,人们对 Dy^{3+} 掺杂的立方钙钛矿氧化物进行了大量的研究,比如 Yusuf 等人对 $(La_{1-x}Dy_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ($x=0, 0.114, 0.243, 0.347$)系列样品的磁性和电输运性质的研究^[4-5]和 Zheng Lin 等人对 $La_{1.3-x}Dy_xSr_{1.7}Mn_2O_7$ ($x=0, 0.05, 0.1$ and 0.2)系列样品的电输运性质和磁性等方面的研究^[6]等,此外,人们还对 $La_{1.2-y}Dy_ySr_{1.8}Mn_2O_7$ ($y=0.1$)氧化物磁性进行了研究,如 Wang 等人对 $La_{1.1}Dy_{0.1}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ 样品磁性的研究^[7],但对于 Dy^{3+} 掺杂的 $La_{1.2-x}Dy_xSr_{1.8}Mn_2O_7$ ($x=0.05$)样品的磁熵变和类 Gritffiths 相目前还没有相关的报道.为此本文对该样品磁熵变和类 Gritffiths相进行了详细的研究.

2 实验

采用传统固相反应法制备 $La_{1.2-x}Dy_xSr_{1.8}Mn_2O_7$ ($x=0.05$)多晶样品.将纯度为 99.9% 的原材料 La_2O_3 、 $SrCO_3$ 、 $MnCO_3$ 和 Dy_2O_3 按化学计量比称量后进行两次混合研磨和两次脱碳预烧,预烧温度均为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$,预烧时间为 12 h;其次,将预烧后的粉末再次研磨压片,并在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 24 h;最后,选取表面光滑平整且质地坚硬的样品.利用 X 射线衍射仪(XRD)、超导量子干涉仪(SQUID)测量样品的 XRD 谱、磁化强度与温度变化曲线($M-T$)、磁化强度与外场变化曲线($M-H$)对样品的磁性进行研究.

3 结果和讨论

$La_{1.2-x}Dy_xSr_{1.8}Mn_2O_7$ ($x=0.05$)多晶样品的 X 射线衍射谱如图 1 所示,由图可知 XRD 谱基本无杂峰,且衍射峰很尖锐,这说明样品的成相质量较高.利用精修软件进行精修,表明样品为典型的 $Sr_3Ti_2O_7$ 型四方结构,其空间群为 $I4/mmm$.样品的晶格参数和晶胞体积如表 1 所示.

表 1 $La_{1.2-x}Dy_xSr_{1.8}Mn_2O_7$ ($x=0.05$)样品的晶格参数和晶胞体积 ($1\text{ \AA}=0.1\text{ nm}$)

x	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
0.05	3.865 39	20.050 9	299.585	5.187 290

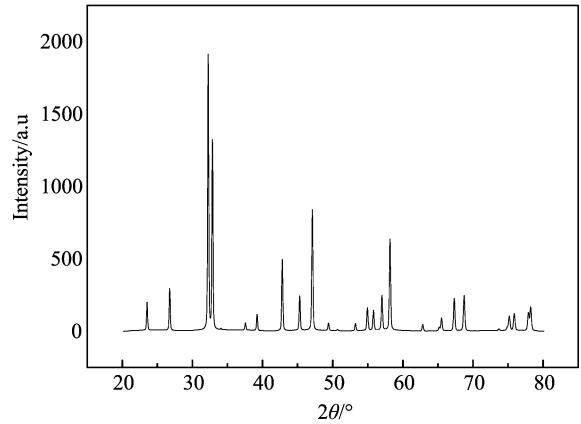


图 1 $La_{1.2-x}Dy_xSr_{1.8}Mn_2O_7$ ($x=0.05$)样品的 XRD 谱线

多晶样品 $La_{1.2-x}Dy_xSr_{1.8}Mn_2O_7$ ($x=0.05$) 500 Oe外场下的 $M-T$ 曲线如图 2 所示,其中包括带场冷却曲线(FC 曲线)和零场冷却曲线(ZFC 曲线),从图中可以看出,样品在 360 K 以上表现出纯顺磁特性;在 360 K 以下,随着温度的降低其强化强度逐步上升,其中在二维铁磁转变点($T_c^{2D}\approx 269\text{ K}$)出现了一次磁转变,表现出较弱的铁磁性;当温度再次降低时,特别是在三维铁磁转变点($T_c^{3D}\approx 210\text{ K}$)点以下,其磁化强度迅速上升表现出较强的铁磁性;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 T_c^{2D} 转变温度,而较低的 T_c^{3D} 转变温度是由于不在同一平面内的交换相互作用所引起的.而当温度进一步降低至奈尔温度转变点($T_N\approx 183\text{ K}$)时,其磁化强度开始降低体现出在低温下存在的反铁磁特征.另外,从图中还发现,样品的 ZFC 曲线和 FC 曲线在低温下出现分岔,并且样品的 FC 曲线在 T_N 以下温区内,随着温度的降低

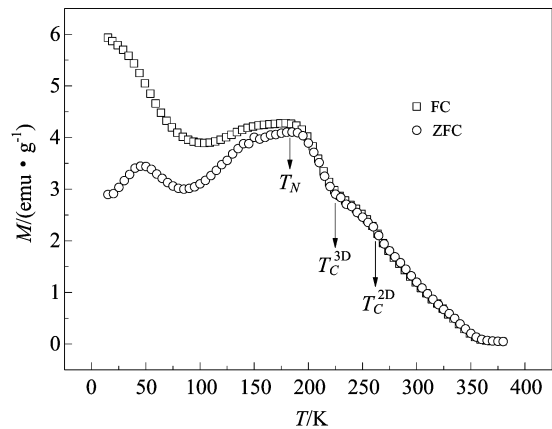


图 2 样品 $La_{1.2-x}Dy_xSr_{1.8}Mn_2O_7$ ($x=0.05$) 500 Oe 外场下的 $M-T$ 曲线

其值逐步上升,该现象可能是由于低温下铁磁-反铁磁相互作用的结果,在这种相互作用下,样品在低温下表现出了团簇自旋玻璃的特征,这与 $\text{La}_{1.2-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.1$)^[7] 及 $\text{La}_{1.2-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.2$)^[8] 样品的研究结果相似.图 3 为多晶样品 $\text{La}_{1.2-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.05$) 在不同温度处的磁化强度与外场的变化曲线(M - H).从图中可以看见,在 30 K~80 K 范围内,随着温度的降低,磁化强度迅速增加后趋于线性,样品表现出一部分铁磁性,在 176 K~236 K 范围内,曲线呈线性,样品表现出纯顺磁性特征^[9]该现象与图 2 中的现象一致,进一步说明 $\text{La}_{1.2-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.05$) 多晶样品的磁性.

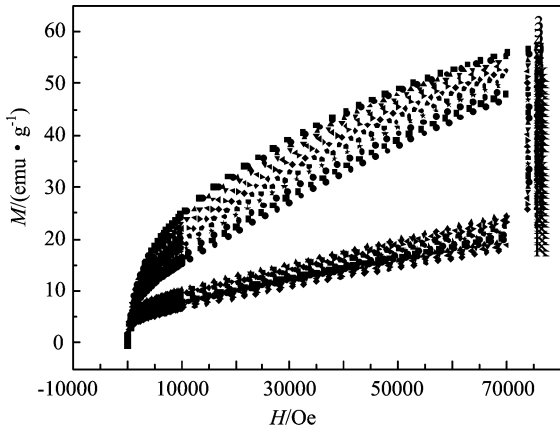


图 3 样品 $\text{La}_{1.2-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.05$) 在不同温度下的 M - H 曲线

图 4(a)为多晶样品 $\text{La}_{1.2-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.05$) 在 500 Oe 外场下 χ^{-1} - T 曲线,图 4(b)为磁化率乘温度与温度的变化曲线(χT - T 曲线).从如图 4 中可以看出,在 360 K 以上部分,系统表现出了顺磁行为.利用居里-外斯定律 $\chi^{-1}=C/(T-T_C)$ 拟合,其中 T_C 为居里温度,在 $T^{3D} \sim 360$ K 范围内该曲线表现出向下塌陷背离居里外斯定律现象,为了进一步证实类 Griffiths 相的存在,采用了 Griffiths 相模型拟合的方法,通过插图中拟合直线的斜率可计算得 Griffiths 相强度 $\lambda=0.990360$, λ 的值在 0~1 之间, χ^{-1} - T 曲线满足 $\chi^{-1} \propto (T-T_C^{Rand})^{-\lambda}$ ($0 < \lambda < 1$),符合 Griffiths 相模型^[10] 因此可进一步说明存在类 Griffiths 相,从图 4(a)中得到类 Griffiths 温度 $T_G=360$ K.从图 4(b)中可以看出,随温度的降低,在 $T_N \sim T_G$ 范围内,样品的铁磁性增强;在 T_N 以下,

样品铁磁性减弱,反铁磁性增强,这与图 3 所表现的现象一致.综上,在整个测量温度范围内,随着温度的降低,样品在 360 K 以上,呈现顺磁态;在 $T^{3D} \sim T_G$ 范围内的呈现铁磁-顺磁共存态并且铁磁性逐渐减弱;在 T_N 以下,样品反铁磁性逐渐增强.

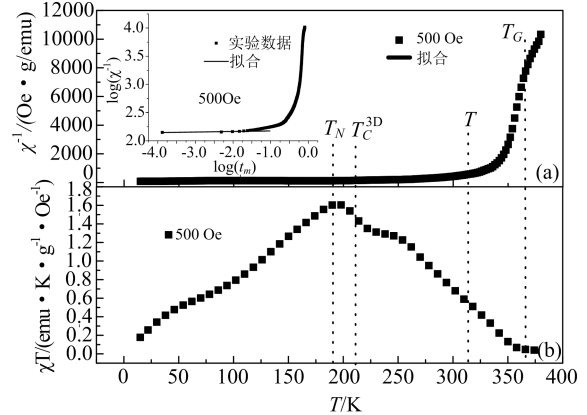


图 4 (a) 为多晶样品 $\text{La}_{1.2-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.05$) 在 500 Oe 外场下 χ^{-1} - T 曲线,(b) 为磁化率乘温度与温度的变化曲线(χT - T 曲线),其中 $t_m = (T-T_C)/T_C$

多晶样品 $\text{La}_{1.2-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.05$) 的 H/M - M^2 曲线(Arrott 曲线)如图 5 所示.根据 Banerjee 准则^[11],在样品的 Arrott 曲线中,若 T_C 温度附近的曲线呈现出 S 形状或存在负斜率则说明这种相变为一二级相变,否则为二级相变.从图中可见,不存在负斜率,说明该样品在 T_C 附近为二级相变.

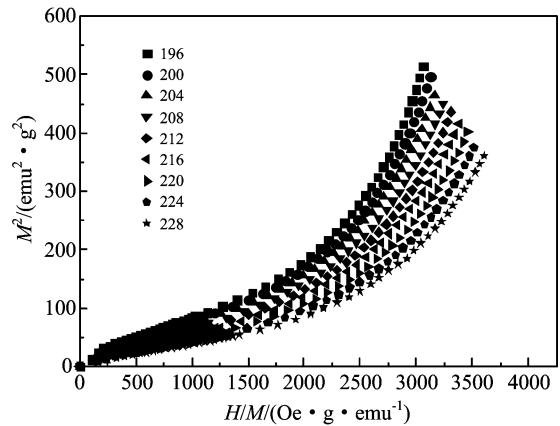


图 5 样品的 Arrott 曲线

通常情况下,磁性材料的磁热效应一般通过常压下的磁熵变值 $|\Delta S_M|$ 来估计,根据麦克斯韦方程:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \quad (1)$$

热力学经典理论认为,磁熵变是由外加场诱导产生,理论公式如下:

$$\Delta S_M = \int_0^{H_{max}} \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH \quad (2)$$

可将(2)式变为如下表达式:

$$\Delta S_M = \int_0^{H_{max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (3)$$

计算磁熵变的方法就是在较小的离散场和温度区间测量等温的初始磁化曲线,因为实验数据的离散所以需要将(3)式做数值近似.其具体表达式如下所示:

$$\Delta S_M = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i \quad (4)$$

上式中 M_i 和 M_{i+1} 分别表示在外场为 H_i 时 T_i 和 T_{i+1} 温度处所对应的磁化强度实验值.通过(4)式即可得到多晶样品在不同外加磁场下的磁熵变值.

图 6 为多晶样品的磁熵变随温度变化的曲线.从图中可以看出,磁熵变值随外加磁场的增强而增大;在不同磁场下,磁熵变值在 T_c 附近出现极大值,此外,当外加磁场为 7 T 时,样品的最大磁熵变值为 0.6 J/(kg · K).

4 结 论

采用传统固相反应法制备 $\text{La}_{1.2-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$

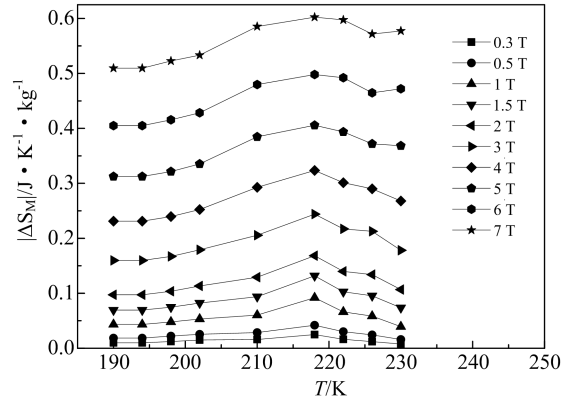


图 6 样品 $\text{La}_{1.2-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.05$) 在不同磁场下的 $|\Delta S_M$ -T 曲线

($x=0.05$)多晶样品,并通过测量样品的 XRD 谱线、 M - T 曲线和 M - H 曲线,着重对样品的类 Griffiths 相进行了研究.结果表明,样品单向性良好.在 15 K ~ 400 K 的测量温度范围内,在类 Griffiths 相温度 ($T_G \approx 360$ K) 以上,样品处于纯顺磁态;在奈尔温度 ($T_N \approx 183$ K) ~ T_G 范围内,系统处于反铁磁-铁磁共存态,存在类 Griffiths 相,随温度的降低,样品的铁磁性逐渐增强;在 T_N 以下,随温度的降低,铁磁性逐渐减弱,反铁磁性增强;在更低温度部分,样品表现出团簇自旋玻璃行为.在居里温度 $T_c \approx 210$ K 附近,系统发生了二级相变,样品在 7 T 外加磁场下的最大磁熵变绝对值为 0.6 J/(kg · K).

参 考 文 献

- [1] 韩立安,陈长乐,董慧迎,等. 层状钙钛矿 $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$ 的磁性及电特性[J]. 物理学报, 2008, **57**: 541-544.
- [2] 张军,严启伟,王芳卫,等. Co 和 Cr 掺杂对层状钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 磁性的影响[J]. 物理学报, 1999, **48**: 68-73.
- [3] 邓恒,杨昌平,黄昌,等. 双层钙钛矿 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 磁性相关 I-V 非线性与电输运性质[J]. 物理学报, 2010, **59**: 7390-7395.
- [4] Yusuf S M, Chakraborty K R, Paranjpe S K, et al. Magnetic and electrical properties of $(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskites. [J]. *Physical Review B*, 2003, **68**: 104421(1-4).
- [5] 刘宁,严国清,郭焕银,等. Dy 掺入对 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ 体系磁性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, **39**(5): 874-877
- [6] Zheng L, Lu Y, Zhao J J, et al. Magnetic and transport properties of Dy substituted layered perovskite $\text{La}_{1.727}$ [J]. *Chinese Physics B*, 2010, **19**(12): 127501-127501.
- [7] 王雁冰,武柯含,向俊尤,等. 钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{1.1}\text{D}_{0.1}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 样品的磁性研究[J]. 稀土, 2015(2): 67-71.
- [8] 云慧琴,万素磊,孙晓东,等. 双层钙钛矿锰氧化物 $\text{LaDy}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的磁性和电性研究[J]. 低温物理学报, 2017(1): 55-59.
- [9] Rodriguezmartinez L M, Attfield J P. Cation disorder and the metal-insulator transition temperature in manganese oxide perovskites [J]. *Physical Review B*, 1998, **58**(5): 2426-2429.
- [10] Deisenhofer J, Braak D, Krug ovnNidda H-A, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **95**(2005)(25): 257202.
- [11] Banerjee B K 1964 *Phys. Lett.* 12 16.