

Co 掺杂对钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 磁性的影响刘 娇¹, 云慧琴¹, 田 野¹, 邢 茹^{1,2}, 赵建军^{1,2,†}

1. 包头师范学院 物理科学与技术学院, 内蒙古 包头 014030;

2. 内蒙古自治区磁学与磁性材料重点实验室, 包头师范学院, 内蒙古 包头 014030

收稿日期: 2017-12-09; 接收日期: 2018-12-27

【摘要】 采用传统的高温固相反应法制备 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1$) 系列多晶样品, 采用 X 射线衍射 (XRD) 测量样品的结构, 并用物性测量系统 (PPMS) 探究样品的磁化强度随温度的变化曲线 ($M-T$), 以及在不同的温度下磁化强度随外加磁场的变化曲线 ($M-H$). 结果表明: 当温度高于 T_G 时, 样品呈现出纯顺磁态, 当 $T_G < T < T_C$ 时, 体系为铁磁和顺磁共存态, 通过居里-外斯拟合和 Griffiths 相模型拟合得知: 体系的磁化率倒数和温度的曲线满足 $\chi^{-1} \propto (T - T_C^{\text{Rand}})^\lambda$ ($0 < \lambda < 1$), 故此体系可能存在类 Griffiths 相. Co 代替少量 Mn^{3+} 离子后 T_C 和 T_N 均降低, 这可能是由于 Co 掺杂直接影响了 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的比例, 从而削弱了 $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ 双交换作用.

关键词: 锰氧化物; 磁性; 类 Griffiths 相

PACS: 7460, 7490, 0290

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.01.003

Magnetic Effects of Co-doped Perovskite
Manganese Oxide $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ LIU Jiao¹, YUN Huiqin¹, TIAN Ye¹, XING Ru^{1,2}, ZHAO Jianjun^{1,2,†*}

1. Baotou teachers college physics institute of science and technology, Baotou, Inner Mongolia, 014030

2. Key laboratory for magnetism and magnetic material of Inner Mongolia autonomous region,

Baotou teachers college, Inner Mongolia Baotou, 014030

Received date: 2017-12-09; accepted date: 2018-12-27

【Abstract】 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1$) samples were prepared via the traditional high-temperature solid-state reaction method. The structure of the sample was measured using X-ray diffraction (XRD) and the physical property measurement system (PPMS) to obtain the sample magnetization curve ($M-T$). The magnetization at different temperatures was analyzed with the applied magnetic field curve and in magnetization at different temperatures and the change curve of the magnetic field curve ($M-H$). The results show that when the temperature (T) is higher than T_G , the samples show a pure paramagnetic state; when $T_G < T < T_C$, the ferromagnetic and paramagnetic phases coexist in the system. According to the fitting of the Curie - Weiss and Griffiths phase model, it is found that the curve of the reciprocal of the magnetic susceptibility and temperature satisfies $\chi^{-1} \propto (T - T_C^{\text{Rand}})^\lambda$ ($0 < \lambda < 1$). Therefore, the system may contain a Griffiths-like phase. Compared with $x=0$, T_C and T_N

* 国家自然科学基金 (批准号: 11164019, 51562032, 61565013); 内蒙古自治区科学基金 (编号: 2015MS0109); 内蒙高校科学研究基金 (NJZZ11166, NJZY12202); 包头市科学技术局产学研合作项目 (2014X1014-01, 2015Z2011); 内蒙古自治区研究生科研创新项目 (S201710127(S01)) 资助的课题.

† zhaojianjun197174@163.com

in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$, doped with a small amount of Co, is obviously decreased, which may be because Co replaces a part of Mn^{3+} and directly affects the ratio between Mn^{3+} and Mn^{4+} , thereby weakening the double exchange interaction of $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$.

Keywords: manganese oxide; Magnetic; Griffiths-like phase

PACS: 7460, 7490, 0290

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.01.003

1 引言

近年来,钙钛矿结构锰氧化物 $RE_{1-x}AE_xMnO_3$ (RE 为三价稀土元素,AE 为二价碱土金属元素)因其奇特的磁学性质而备受关注,最典型的性质之一是庞磁电阻(CMR)效应^[1-3].这种效应可通过双交换作用、Jahn-Teller 效应和相分离理论进行合理的解释^[4-7].

目前 B 位掺杂也成为了研究的热点,最近 B.C. Zhao 等对 $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 的研究中表明:随着 Co 掺杂量的增加居里温度的值在不断减小,表现出明显的顺磁-铁磁相转变,并在居里温度下表现出团簇自旋玻璃态的特征.之所以在 B 位掺杂能对居里温度造成明显影响的主要原因是:B 位离子的替代直接影响 Mn^{3+}/Mn^{4+} 的比例,最直接的结果就是削弱双交换作用,从而使居里温度发生较为明显的变化^[8].Deisenhofer 等人在 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 中发现了类似 Griffiths 相的中间相,称之为类 Griffiths 相^[9].本文在 A 位掺杂 Sr^{2+} 的情况下,进一步对 B 位掺入 Co^{3+} 后钙钛矿型锰氧化物的磁化强度和类 Griffiths 相进行了研究.

2 样品制备

采用传统的高温固相反应法制备 $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Co_xO_3$ ($x=0,0.1$) 系列多晶样品.将纯度大于 99.9% 的 La_2O_3 、 $SrCO_3$ 、 $MnCO_3$ 和 Co_3O_4 按各组分的质量比分别称量,放入玛瑙研磨钵中充分研磨后得到混合均匀的样品粉末,之后倒入适量的石油醚放入箱式炉中,在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下预烧 12 h 进行脱碳过程.然后,将预烧后的粉末再次研磨后,在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$

的高温下预烧 12 h 进行氧化过程.确保各组分充分混合反应,使用 XRD 检测样品的质量,判断样品是否成相,确保成相后,通过 PPMS 进行磁性测量.

3 实验分析

$La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Co_xO_3$ ($x=0,0.1$) 样品的 X 射线衍射图谱如图 1 所示,基本没有多余的衍射峰,说明样品具有很好的单相性,其空间点群均为低对称性的菱形对称 $R\bar{3}c$ ^[10].由此可知晶格的立方对称被破坏,原因是 A、B 位掺杂后引起了晶格畸变.

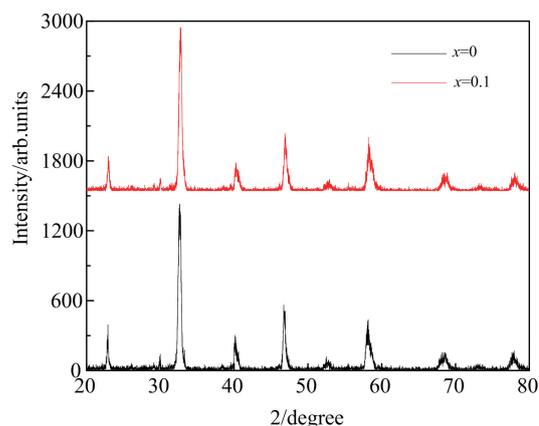


图 1 $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Co_xO_3$ ($x=0,0.1$) 样品的 XRD 曲线

图 2(a)、(b)表示的分别是外加磁场为 100 Oe 时 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 和 $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.9}Co_{0.1}O_3$ 样品的磁化强度 M 随温度 T 的变化情况,其中 ZFC 表示零场冷却,FC 表示带场冷却.插图为带场冷却时磁化强度对温度求一阶导数得曲线.温度测量范围为 $2\text{ K} \sim 400\text{ K}$.

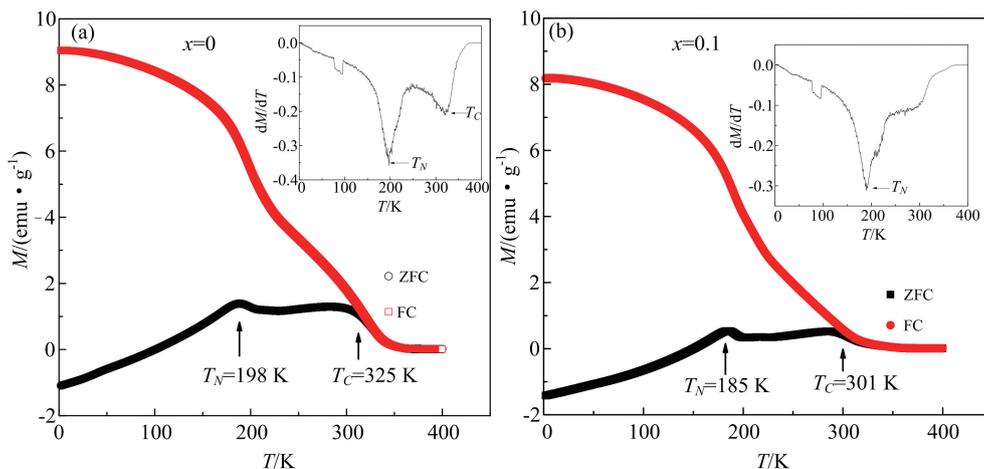


图 2 (a)(b) $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Co_xO_3$ ($x=0,0.1$) 样品在 100 Oe 磁场下的 $M-T$ 曲线,插图为 $dM_{FC}/dT-T$ 曲线

从图 2(a) 可见, 外加磁场为 100 Oe 时, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 随着温度从 400 K 下降, 磁化强度不断增加, 在 325 K 时迅速增大, 并在此时零场曲线 (ZFC) 和带场曲线 (FC) 明显分开, 故这一点对应顺磁-铁磁相转变点, 即居里温度点 T_C , 温度低于 T_C 后, 曲线 FC 的磁化强度 (M_{FC}) 随着温度的降低逐渐增大, 在 198 K 左右迅速增大. M_{FC} 对温度进行一阶求导发现: 在 198 K 达到一个最小值, 这个峰值对应反铁磁转变温度 T_N , 曲线 ZFC 的磁化强度 (M_{ZFC}) 在 T_C 以下, 随着温度的降低磁化强度先缓慢减小, 接近 T_N 时迅速增大, 形成一个明显的峰, 随着温度的进一步减小, M_{ZFC} 急剧下降, 说明反铁磁关联在进一步加强^[11]. 同样, 在图 2(b) 中可以看到, 样品 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 的居里温度、奈尔温度分别为 301 K、185 K, 随着温度的进一步减小, M_{ZFC} 急剧下降, 反铁磁逐步增强.

和母相相比, 掺入少量 Co 的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 中, T_C 和 T_N 均明显降低, 这可能是由于 Co 代替一部分 Mn^{3+} 后, 直接影响了 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间的比例, 进而削弱了主导铁磁有序的 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 之间的双交换作用和主导反铁磁有序的 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 之间的超交换作用, 故而使得掺杂后的居里温度和奈尔温度均比母相低^[12].

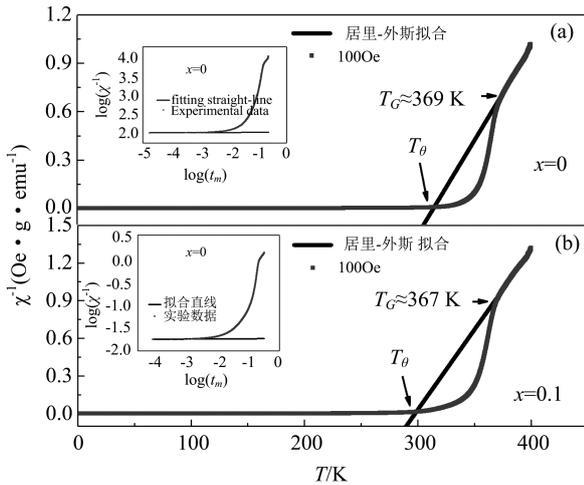


图 3 (a)(b) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1$) 样品在 100 Oe 磁场下 $\chi^{-1}-T$ 曲线, 插图为 100 Oe 下的 $\log(\chi^{-1})-\log(t_m)$ 曲线

图 3(a)(b) 为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1$) 在外加磁场为 100 Oe 下的磁化率倒数和温度

的变化曲线 ($\chi^{-1}-T$ 曲线), 拟合直线为居里-外斯拟合. 从图 3(a) 中可知: 当温度从 2 K 升高到 T_C 时, 样品的磁化率倒数明显低于居里-外斯定律, 即出现了背离居里-外斯定律并向下塌陷的现象, 而当温度继续升高到约 369 K 时, $\chi^{-1}-T$ 曲线开始和居里-外斯拟合线重合, 温度高于 369 K 后 $\chi^{-1}-T$ 曲线和居里-外斯定律 $\chi^{-1} = C/(T-T_C)$ 拟合较好, 其中 T_C 为居里温度, 这种现象的出现表明了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 中可能存在类 Griffiths 相. 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, 如图 3(a) 中的插图所示, 通过插图中拟合直线的斜率计算得知 $\lambda_{x=0} = 0.99765$, 由此可明显的看出母相的 $\chi^{-1}-T$ 曲线满足 $\chi^{-1} \propto (T-T_C^{\text{Rand}})^\lambda$ ($0 < \lambda < 1$), 其中 $T_{C\text{Rand}}$ 为居里外斯温度, λ 为 Griffiths 相强度, 因此 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 中存在类 Griffiths 相^[9]. 图 3(b) 中, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 样品的温度约在 367 K 以上 $\chi^{-1}-T$ 曲线和居里-外斯直线拟合良好, 通过图 3(b) 中的插图计算出 $\lambda_{x=0.1} = 0.9968$, 故少量掺杂 Co 后的 $\chi^{-1}-T$ 曲线仍满足 $\chi^{-1} \propto (T-T_C^{\text{Rand}})^\lambda$ ($0 < \lambda < 1$), 同样属于类 Griffiths 相^[9]. 因此, 两样品的温度分别高于 369 K 和 367 K 时为纯顺磁态, 这里的 369 K、367 K 即为类 Griffiths 相温度点 T_G , 在居里温度到类 Griffiths 相温度点之间为铁磁-顺磁共存态. ABO_3 结构中这种相出现的原因是通过淬态无序来解释的, 淬火得到的结构变形和两相竞争使得 Griffiths 相更加稳定^[13].

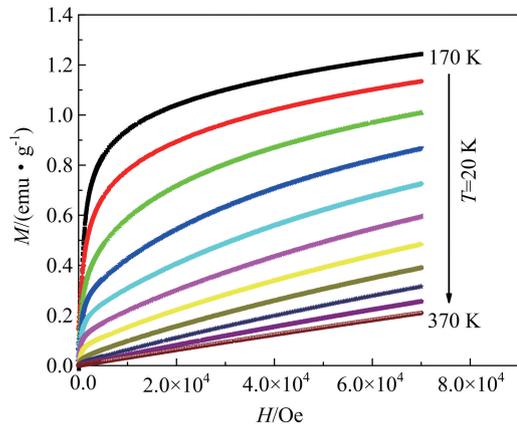


图 4 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 不同温度下磁化强度随外加磁场变化的 $M-H$ 曲线

图 4 为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 在不同温度下的 $M-H$ 曲线,由图中可以看出在 370 K 的高温条件下 $M-H$ 为一条直线,此时样品为纯顺磁态.随着温度降低至 350 K, $M-H$ 开始有了变为曲线的趋势,当温度降低到 210 K 左右时,磁化强度在 1 T 后,随着磁场的升高逐渐趋于饱和,表现出良好的铁磁性.这与前面对 $M-T$ 曲线的分析相一致.

4 结 论

本文通过 PPMS 研究了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0,0.1$) 系列多晶样品的磁性.两样品在温度 T_C

附近均有明显的顺磁-铁磁转变,温度 T_N 处出现了铁磁-反铁磁转变,但随着 Co^{3+} 离子的掺入,使得 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 之间的双交换作用被削弱,进而居里温度下降了约 24 K,奈尔温度 T_N 下降了约 13 K.在两个样品中均观察到了类 Griffiths 相的特征,并求得 $x=0,0.1$ 的 T_G 分别为 369 K 和 367 K,故在温度 $T_G < T < T_C$ 区间为铁磁和顺磁共存态,最后进行了居里-外斯模型拟合,通过模型计算得知 λ 的值在 0~1 之间,进一步证明类 Griffiths 相的存在,其产生的原因可能是由于内部各向异性诱发的淬态无序所导致的^[13].

参 考 文 献

- [1] Chabara. K, Ohno. T, Kasai. M, Kozono. Y, *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993), 1990.
- [2] Jin. S, Tiefel. T. H, McCormack. M, Fastnacht. R. A, Chen. L. H, *Science*, **264** (1994), 413.
- [3] Tokura. Y, Urushibara. A, Moritomo. Y, Arima. T, Asamitsu. A, Kido. G, Fukukawa. N, *Phys. Soc. Jpn.*, **63** (1994), 3931.
- [4] Clarence. Zener, *Phys. Rev.*, **82** (1951), 403.
- [5] Anderson. P. W, Hasegawa. H, *Phys. Rev.*, **100** (1955) 675.
- [6] Millis. A. J, Littlewood. P. B, Shraiman. B. I, *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995), 5144.
- [7] Moreo. A, Yunoki. S, Dagotto. E, *Science*, **283** (1999), 2034.
- [8] 王桂英, 刘宁, 宿州学院学报, **23** (2008), 109-110.
- [9] Deisenhofer. J, Braak. D, Krug. von Nidda. H-Ae, *Phys. Rev. Lett.*, **95** (2005), 257202.
- [10] 江阔, 物理学报, **59** (2016), 2802..
- [11] 邢茹, 郑琳, 周敏, 鲁毅, 赵建军, 吉林大学出版社, **1** (2016), 22-24.
- [12] 鲁毅, 赵建军, 吴鸿业, 孙运斌, 徐宝, 北京邮电大学出版社, **1** (2013), 35.
- [13] 邢茹, 郑琳, 周敏, 鲁毅, 赵建军, 低温物理学报, **12** (2016), 53.