

文章编号: 1000-324X(2008)01-0019-04

层状钙钛矿 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$ 的结构、磁性及电特性

韩立安, 陈长乐, 高国棉

(西北工业大学 陕西省凝聚态结构与性质重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 利用固相反应烧结法制备了层状钙钛矿锰氧化物 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$ 多晶样品. 通过 X 射线衍射仪、超导量子干涉仪、直流四探针法对其结构和磁性、电特性进行了研究. 结果表明, 样品均为 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型单相多晶, 属四方晶系, 空间群为 $I4/mmm$. 10%Cu 的替代, 破坏了 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的电荷有序态, 从而呈现出一种典型的自旋玻璃特性, 在 $T=225\text{K}$ 发生自旋冻结. 电性测量表明, Cu 的替代, 破坏了 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的导电特性, 使此材料在整个观察的温区呈现绝缘体特性, 进一步影响了其输运性.

关 键 词: 层状钙钛矿; $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$; 磁性; 电特性

中图分类号: TN 29 **文献标识码:** A

Structure, Magnetic and Electric Properties of Layered Perovskite

 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$

HAN Li-An, CHEN Chang-Le, GAO Guo-Mian

(Shaanxi key Laboratory of Condensed Matter Structures and Properties, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Layered perovskite $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$ polycrystalline samples were prepared by solid state reaction. Structure and magnetic as well as electric properties were investigated by X-ray diffraction, superconductor quantum interference device and direct current four probe method. The samples have the single phase with layered perovskite structure and the space group is $I4/mmm$. The substitution of 10% copper destroys the charge order of $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$. Characteristic spin glass state occurs on the $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$, and the spin frozen temperature is near 225K. The electric properties show that the $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ sample's conduction characters are influenced by the substitution of 10% Cu, which keeps in the insulator state from 77K to room temperature. At the same time, transport properties are changed by the substitution of 10% copper.

Key words: layered perovskite; $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$; magnetic properties; electrical properties

1 引言

近年来, 钙钛矿锰氧化物由于丰富的物理特性 (如庞磁电阻效应、金属 - 绝缘体相变等) 及潜在的应用价值成为国内外科研工作者广泛研究的热点^[1,2]. 钙钛矿锰氧化物实际上是 Ruddlesden Popper(RP) 系列化合物中的一种, 其通式为 $(\text{Ln}, \text{M})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$, 可以看作是由 MnO_6 八面体

共顶相连而成的钙钛矿型结构层, 这些八面体在 ab 平面内无限延伸, 但在 c 轴方向上每隔 n 个 MnO_6 八面体就被一层 (Ln,M)O 岩盐层 (rock-salt Layer) 分隔开, 如此交叠堆积起来. 所以其通式又可以写为 $[(\text{Ln}, \text{M})\text{MnO}_3]_n(\text{Ln}, \text{M})\text{O}$. 当 $n = \infty$ 时为 ABO_3 型钙钛矿结构, 具有三维 Mn-O-Mn 网络, 在适当的掺杂区域内表现出铁磁金属性和庞磁电阻效应. 对于 $n=2$ 的 RP 相, $(\text{Ln}, \text{M})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, 结构上可以看

收稿日期: 2007-01-05, 收到修改稿日期: 2007-03-16

基金项目: 国家自然科学基金 (50331040, 60171034)

作者简介: 韩立安 (1975-), 男, 博士研究生. E-mail: hanlianvivi@sohu.com; chencl@nwpu.edu.cn

成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. 与无限层钙钛矿结构材料相比, 各向异性的结构导致层状结构锰氧化物各种物理性质的各向异性, 并且降低了磁电阻对磁场的要求, 从而使层状钙钛矿结构锰氧化物引起了科研工作者的极大兴趣^[3,4]. 1996 年 Moritomo^[5] 等人首先制备并研究了层状结构锰氧化物 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 单晶, 观察到了超大磁电阻效应和铁磁转变. 由于其结构上的各向异性, 双层锰氧化物在磁性和输运行为上表现了强烈的各向异性. 对于空穴浓度为 50% 的层状钙钛矿 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, 因电荷有序和反铁磁耦合而引起了人们的广泛关注^[6]. 实验表明^[7,8], 对于母体是金属铁磁性的体系, Mn 位掺杂都会显著降低金属 - 绝缘体转变温度, 增大电阻率, 在高掺杂情况下导致绝缘态行为. 究其原因, 总体上可以认为是掺杂破坏了体系的长程铁磁有序, 减弱了体系的双交换作用. 目前虽然对无限层钙钛矿结构锰氧化物的锰位掺杂有了深入的研究^[9-12], 但对层状结构锰氧化物进行锰位掺杂研究的还不多. 本工作选择锰位铜掺杂, 主要考虑在钙钛矿型的铜氧化物中, Cu 的 3d 电子与 O 的 2p 电子发生杂化, 导致反铁磁超交换作用, 如果将 Cu 掺入, 可能会将这种超交换作用带入体系, 与原有的双交换作用竞争, 产生一些新的结果, 故本工作研究了 Cu 掺杂对 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 磁电特性的影响.

2 实验与测试

将高纯度的 La_2O_3 , MnO_2 , SrCO_3 , CuO 按照化学剂量比称料, 经研磨 6h 的均匀混合物在 900°C 烧结 24h, 预烧后的粉末再研磨 3h, 分别在 1100°C 和 1300°C 下烧结 40h, 再次研磨后压片, 在 1400°C 通入氧气烧结 72h, 即可得到层状钙钛矿锰氧化物 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$. 用 Rigaku D/Max-2400 型 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构, 用 MPMS-7 型超量子干涉仪 (SQUID) 测量其磁性, 用直流四端法测量材料的电性.

3 结果与分析

$\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$ 块体的 X 射线衍射结果见图 1. 所有的图谱中没有出现 La_2O_3 , SrCO_3 , MnO_2 , CuO 以及 $(\text{LaSrMn})\text{O}_3$ 和 $(\text{LaSr})_2\text{MnO}_4$ 的衍射峰, 说明样品为纯的层状钙钛矿结构. 由于 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ 的离子半径 (0.0701nm/0.068nm) 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的

半径 (0.0645nm/0.053nm) 接近, 而和 $\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ 的半径 (0.136nm/0.144nm) 相差很大, 若 Cu 替位在 La/Sr 位必然造成晶格常数的明显改变. 从此图可以看出, Cu 的掺杂, 并未引起衍射峰位的明显变化, 因此可以断定 Cu 离子确实替位在 Mn 位上. 对衍射数据进行分析后发现, 样品均为 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型单相多晶, 属四方晶系, 空间群为 $I4/\text{mmm}$. 当 $x=0$ 和 0.1 时, 晶胞参数分别为 $a=0.3873\text{nm}$, $c=1.9972\text{nm}$; $a=0.3871\text{nm}$, $c=1.9977\text{nm}$.

当 $H_{\text{app}}=0.01\text{T}$ 时, $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$ 块体的零场冷却 (ZFC) 和场冷却 (FC) 磁化强度与温度变化关系如图 2 所示. 可以看出, $x=0$ 时, 在低温下, 体系是 A 型反铁磁, 即层内是铁磁排列, 层间是反铁磁排列, 其奈尔温度 $T_N=103\text{K}$. $T=215\text{K}$ 时, 由于 Mn^{3+} 的 d_z^3 轨道的有序排列, 从而在 ab 面内形成 Z 字型的链导致了电荷有序态. $x=0.1$ 时, Cu 对 Mn 的替代, 导致此体系出现了 Cu-O-Mn 键, 在高温超导铜氧化物中, $p-d\sigma$ 轨道杂化引起的超交换作用使 Cu 离子自旋反铁磁排列. 因此 Cu 掺杂锰氧化物中的反铁磁关联抑制了 Mn 离子间的双交换作用, 破坏了 MnO_2 双层内的铁磁微畴. e_g 电子被局域在 Mn^{3+} 离子, 而且 Mn 离子的芯自旋

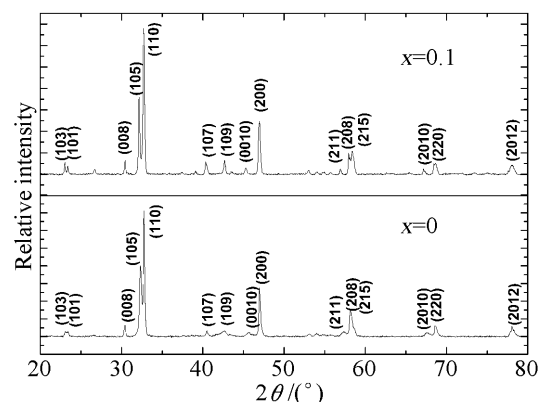


图 1 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$ 块体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$ bulk

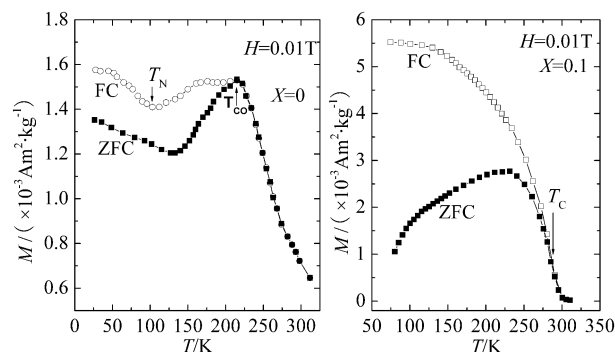


图 2 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$ 的磁化强度曲线

Fig. 2 Magnetization results of $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$

不再关联, 从而破坏了 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 体系的电荷有序, 出现了自旋玻璃态^[13]. 对于 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_7$, 存在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 两种, 它们之间的耦合作用可以是双交换作用, 也可以是超交换作用. 双交换作用使 Mn 离子之间呈现铁磁耦合, 超交换作用使 Mn 离子之间呈现反铁磁耦合. 由于离子的分布是随机的, 两种交换作用也就随机分布共存. 一定量的掺杂, 可以使该体系既不出现长程铁磁有序, 也不出现长程反铁磁有序, 两者之间竞争的结果, 使此体系表现出自旋玻璃态. 从此图还可以看出, 样品的自旋冻结温度约为 280K, 这和 ABO_3 型钙钛矿中观察到的自旋玻璃态有很大的不同. 经分析后认为, 造成这种很大差别的原因主要有: (1) $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 块体具有独特的准二维结构, 使得 Mn-O-Mn 键在 ab 面内中断, 在面间的磁交换作用减弱, 从而导致在局部范围内存在很大的各向异性. (2) 由于 Cu^{2+} 的半径比 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子的半径大得多, 所以 Mn 位 Cu 的替代, 一方面将使局部的晶格发生较大的畸变, 使面与面之间的交换作用减弱, 另一方面使面内的部分 Mn-O-Mn 键中断, 进一步减弱了双交换作用, 从而增强了超交换作用. 由文献可知 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 在低温时是铁磁性, 由于上述原因, 在铁磁作用下反铁磁作用逐步加强而形成两种交换作用竞争的局面, 从而使得自旋冻结在较高温度出现.

图 3(a) 和 3(b) 分别为 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 和 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_7$ 的电阻率及磁电阻与温度的变化关系. 对于 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, 在 $T_{\text{MI}}=150\text{K}$ 时发生金属-绝缘体转变. 而对于 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_7$, 在整个测量的温区均表现出绝缘体特性. 由此可见, 仅 10%Cu 离子的替代, 使样品的导电特性发生了本质的变化. 磁电阻定义为 $MR = \frac{\rho_0 - \rho_H}{\rho_0} \times 100\%$, 其中 ρ_0 和 ρ_H 分别为零场和磁场为 1T 下样品的电阻率. 对于 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, 在 130K 左右出现了 CMR 效应, 其磁电阻极大值为 24%. 而对于 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_7$, 呈现出典型的颗粒间磁电阻特征. 在 1T 磁场下其低温磁电阻达到 14.2%, 比文献^[14]报道的颗粒间磁电阻高出约一倍多, 且最大磁电阻不是出现在居里温度附近, 这与 ABO_3 型钙钛矿磁电阻效应出现在居里温度附近有所不同. $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的输运特性拟合结果如图 4 所示. 分别用变程跳跃模式、热激活输运机制以及最近邻小极化子输运机制拟合后发现: 当 $T < T_{\text{MI}}$ 时, 其输运机制满足二维变程跳跃模式 $\rho(T) = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/3}$, $T > T_{\text{MI}}$ 时, 其输运机制满足最近邻小极化子模式.

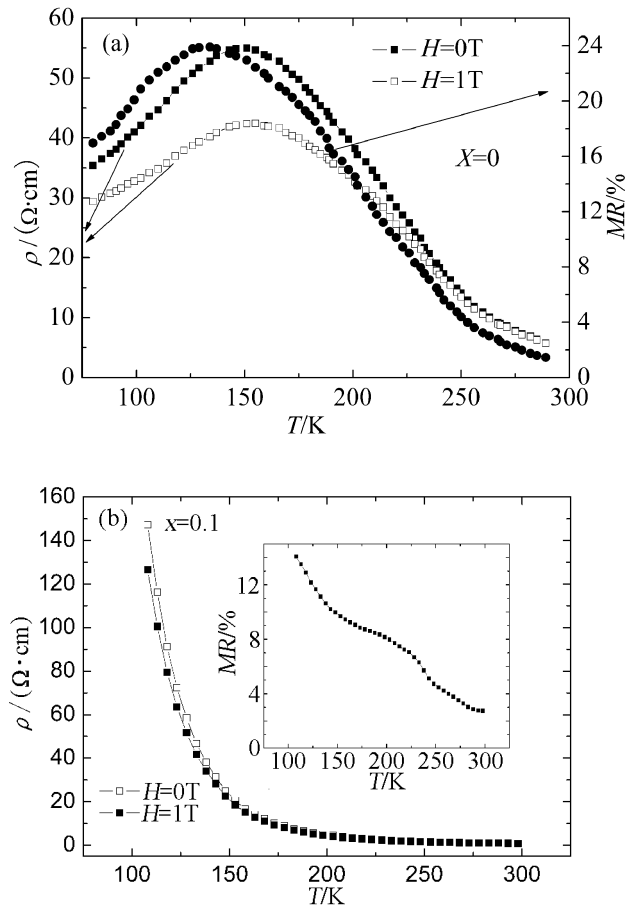


图 3 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$ 的电阻率及 MR 与温度变化的关系

Fig. 3 Variation of resistivity and MR of $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$ with temperature

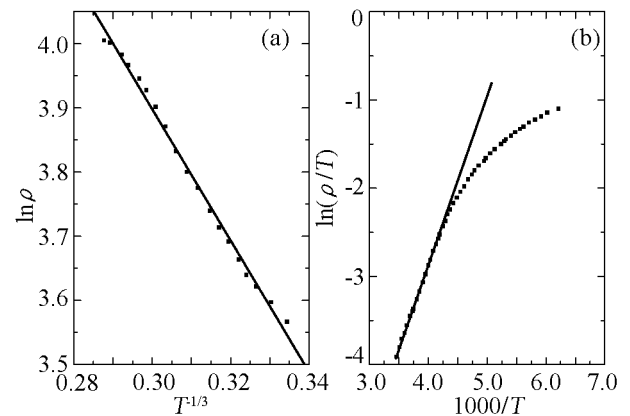


图 4 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的输运特性

Fig. 4 Transport properties of $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$

(a) $T < T_{\text{MI}}$; (b) $T > T_{\text{MI}}$

对于 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_7$, 在所测量的温度范围内, 样品的输运特性属于最近邻小极化子跃迁机制, 拟合结果如图 5 所示. 根据图 4 和图 5, Cu 的替代也破坏了 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的输运特性. 随着温度的升高, 由于 Jahn-Teller 效应导致晶格畸变, 使得自旋、电荷和声子之间的耦合加强, e_g 电子引起

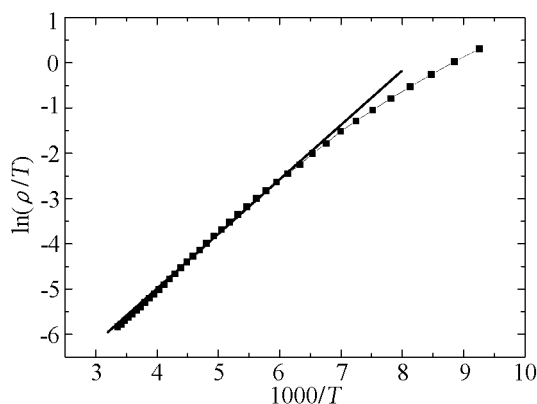


图 5 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_7$ 的输运特性

Fig. 5 Transport properties of $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_7$

周围晶格极化, 畸变的晶格极化场对此电子相当于一个势阱, 对电子起到束缚作用, 从而形成尺寸小于晶胞大小的准粒子 - 小极化子. 由于 e_g 电子处于局域态, 从而使激活能增大, 电子不能在高温区跃迁, 从而使最近邻小极化子跃迁表现为主要的输运特性.

4 结论

通过固相反应烧结法制备了层状钙钛矿锰氧化物 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$ 多晶样品. 对其结构、磁电及输运特性进行了研究. 结果发现, 对于 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, 10%Cu 的替代, 并没有影响其晶体结构, 却破坏了 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的电荷有序态, 使其呈现出一种典型的自旋玻璃特征. 电性测量表明, Cu 的替代, 破坏了 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的导电特性, 使此材料在整个观

察的温区呈现绝缘体特性, 进一步影响了其输运特性.

参考文献

- [1] Myron B Salamon, Marcelo Jaime. *Rev. Mod. Phys.*, 2001, **73** (3): 583-628.
- [2] 祝向荣, 沈鸿烈, 沈勤我, 等 (Zhu Xiangrong, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, **14** (6): 915-920.
- [3] Sunil Nair, Banerjee A. *Phys. Rev. B*, 2004, **70** (11): 104427-104431.
- [4] Joongoo Dho, Kim W S, Hur N H. *Phys. Rev. B*, 2001, **65** (9): 24404-24409.
- [5] Motitomo Y, Asamitsu A, Kuwahara H, *et al.* *Nature*, 1996, **380** (2): 141-144.
- [6] Wilkins S B, Spencer P D, Beale T A. *Phys. Rev. B*, 2003, **67** (8): 205110-205114.
- [7] Subhayan Biswas, Sandip Chatterjee, Chatterjee P, *et al.* *Phys. Rev. B*, 2002, **66** (7): 214403-214409.
- [8] Weigand F, Gold S, Schmid J, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81** (9): 2035-2037.
- [9] 鲁毅, 李庆安, 邸乃力, 等. 物理学报, 2003, **52** (6): 1520-1523.
- [10] Sun J R, Rao G H, Gao X R, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(7): 3619-3622.
- [11] Kallel N, Dezanneaub G, Dhahria J, *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 2003, **261** (1): 56-65.
- [12] Yuan X B, Liu Y H, Yin N, *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 2006, **306** (2): 167-171.
- [13] Mydosh J A. *Spin glass*. London: Taylor and Francis. 1993. 1-100.
- [14] 陈春霞, 章建辉, 钱天, 等. 材料科学与工程学报, 2005, **23** (1): 23-27.