

Co 掺杂钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 电磁特性研究

刘 娇¹, 王文清^{1,2}, 吴鸿业^{1,2}, 田 野¹, 曹凤泽¹, 赵建军^{1,2}

(包头师范学院 1. 物理科学与技术学院; 2. 内蒙古自治区磁学与磁性材料重点实验室 包头 014030)

摘 要: 采用传统的高温固相反应法制备了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.3$) 多晶样品。系统研究了 Co 掺杂量对 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSMO) 多晶样品的类 Griffiths 相、磁熵变、临界行为和电输运性质的影响。研究表明: 制备的多晶样品均具有菱形对称结构; 三样品在低温磁转变温度 (T_{C2}) 以上均存在类 Griffiths 相; $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.3$) 样品外加磁场为 7 T 的最大磁熵变 ΔS_{\max} 分别为 -2.28、-2.05 和 -2.75 J/(kg·K), Co 元素的掺杂使得 ΔS_{\max} 先减小后增大; 母相的临界行为与平均场模型拟合得最好, 掺杂后样品的临界行为和 3D 海森堡模型拟合最好; 母相为半导体材料, Co 元素掺杂量达到 0.1 时在低温磁转变温度 (T_{C2}) 附近出现金属绝缘体转变; 高温区三样品的导电方式均满足小极化子模型。

关 键 词: 钙钛矿锰氧化物; 类 Griffiths 相; 临界指数; 电性

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Electromagnetic Property of Co-doped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Perovskite Manganese Oxides

LIU Jiao¹, WANG Wen-Qing^{1,2}, WU Hong-Ye^{1,2}, TIAN Ye¹, CAO Feng-Ze¹, ZHAO Jian-Jun^{1,2}

(1. Department of Physics, Baotou Normal University, Baotou 014030, China; 2. Inner Mongolia Key Laboratory of Magnetism and Magnetic Materials, Baotou Normal University, Baotou 014030, China)

Abstract: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.3$) samples were prepared *via* the conventional high-temperature solid-state reaction method. The effects of Co doping on Griffiths phase, magnetic entropy change, critical behavior, and electrical transport properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSMO) polycrystalline samples were systematically investigated. Results show that the prepared polycrystalline samples all have rhombohedral symmetry structures with Griffiths phase above the low temperature magnetic transition temperature (T_{C2}). When magnetic field is applied to the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.3$) samples, the maximum magnetic entropy change ΔS_{\max} for 7 T is -2.88, -2.05, and -2.75 J/(kg·K), respectively. Doping of Co element makes ΔS_{\max} decrease first and then increase. The critical behavior of the parent phase fits best with the mean field model, and that of the sample after doping fits best with the 3D Heisenberg model. The mother phase is a semiconductor material, and the metal insulator transition appears near the low temperature magnetic transition temperature (T_{C2}) when the Co element doping amount reaches 0.1. The conductivity of the three samples in high temperature region satisfies the small polaron model.

Key words: perovskite manganese oxide; Griffiths-like phase; critical exponent; electrical (electrical property)

收稿日期: 2018-01-29; 收到修改稿日期: 2018-05-23

基金项目: 国家自然科学基金(11164019, 51562032, 61565013); 内蒙古自治区自然科学基金(2015MS0109, NJZZ11166, NJZY12202, NJZY16237); 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))

National Natural Science Foundation of China (11164019, 51562032, 61565013); Inner Mongolia Natural Science Foundation (2015MS0109, NJZZ11166, NJZY12202, NJZY16237); Science and Technology in Baotou Production-Study-Research Cooperation Projects, China (2014X1014-01, 2015Z2011); Inner Mongolia Autonomous Region Graduate Research and Innovation Project (S201710127(S01))

作者简介: 刘 娇(1995-), 女, 硕士研究生. E-mail: 907156479@qq.com

通讯作者: 赵建军, 教授. E-mail: nmzhaojianjun@126.com

纯 LaMnO_3 是一种 A 型反铁磁材料, 当 La^{3+} 离子被一部分 Sr^{2+} 替代后, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 会变成典型的铁磁材料。随着 Sr 离子掺入, 一部分 Mn^{3+} 离子会转变为 Mn^{4+} , 从而影响居里温度 T_C 的大小。

人们选用 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 作为母相对 B 位掺杂钙钛矿锰氧化物进行了研究^[1-3]。Zhao 等^[4]研究 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 发现, 随着 Co 掺杂量的增加, 居里温度不断下降, 产生明显的顺磁-铁磁相转变。这是由于 B 位离子的替代直接影响 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 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^[5]。Hagary 等^[6]对 $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) 系列样品的研究发现, Cu 掺杂也会使样品晶格结构发生改变, 并削弱双交换作用, 居里温度下降, 但最大磁熵变有所增大。Mukadam 等^[7]对 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 样品的磁热效应也进行了研究, 掺入少量 Fe 样品的最大磁熵变值减小, 这是由于样品的饱和磁化强度随着 Fe 的掺杂而降低。以上的研究表明: Mn 位的掺杂一般会导致居里温度降低, 但最大磁熵变值有增有减。

在铁磁 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 中掺入 Fe 和 Cr 元素可以提高居里温度附近的磁电阻 MR, 但相比而言 Fe 掺杂效应更为明显^[8-9]。另外 Co 掺杂不仅可以改善 MR, 而且可以有效地抑制 MR 对温度的依赖性^[10]。

1969 年 Griffiths 等^[11]首次提出 Griffiths 相的概念, 把这种现象归因于淬火无序, Griffiths 相介于铁磁相和顺磁相之间。20 世纪 80 年代 Bray 等^[12-15]对随机铁磁体中的 Griffiths 相进行了大量研究, 发现该相是铁磁材料的一种内禀特性。随后人们在钙钛矿锰氧化物中也发现了存在上述的淬火无序, 通过大量的研究表明, 钙钛矿锰氧化物中存在一种类似 Griffiths 相的中间相, Griffiths 称之为类 Griffiths 相^[11]。Zhou 等^[16]在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$) 系列样品中观察到类 Griffiths 相的存在。Adeela 等^[17]在 Co 掺杂 LaMnO_3 纳米结构样品中也观察到了类 Griffiths 相。

本工作在 A 位掺杂少量 Sr 的情况下, 进一步对 B 位掺入 Co 后钙钛矿型锰氧化物的居里温度变化、磁熵变值的大小以及类 Griffiths 相进行了研究。

1 实验方法

采用传统的高温固相反应法制备 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 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, 放入玛瑙研磨钵中进行充分研磨后得到混合均匀的样品粉末, 再放入箱

式炉中, 在 950°C 的高温下预烧 12 h 进行脱碳处理。然后, 将预烧后的粉末再次研磨 6 h 后, 在 1100°C 的高温下预烧 12 h 进行氧化处理。确保各组分充分混合反应, 研磨并用压片机制备 $\phi 11 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 圆形薄片, 将薄片放在管式炉中, 在 1350°C 高温空气中烧结 24 h。使用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)测量样品结构, 最后通过物性测量系统(Physical Property Measurement System, PPMS)进行磁、电性质的测量。

2 结果与分析

样品的精修 X 射线衍射图谱如图 1 所示, 样品 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 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 $R\bar{3}c$ ^[18]。由此可知晶格的立方对称被破坏, 原因是 A、B 位双掺杂后引起了晶格畸变。精修后可得 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 的晶格参数和晶胞体积, 如表 1 所示, 晶格参数 a 、 b 、 c 变化很小, 但整体的晶胞体积 V 减小, 说明掺入少量 Co 使得晶胞体积收缩。

图 2 为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 样品在 0.01 T 磁场下的 $M-T$ 曲线和 $\chi T-T$ 曲线。从图 2(a) 可见, 当外加磁场为 0.01 T 时, 随着温度从 400 K 下降,

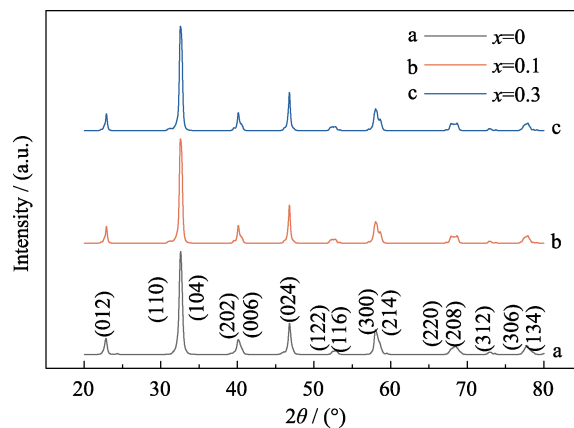


图 1 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) samples

表 1 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 样品的晶格参数和晶胞体积

Table 1 Lattice parameters and cell volume of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1$ and 0.3) samples

Sample	a/nm	b/nm	V/nm^3	c/nm
$x=0$	0.550993	0.5522	0.2032339	0.667965
$x=0.1$	0.551356	0.551354	0.2028696	0.667351
$x=0.3$	5.49571	5.49557	201.3505	6.66678

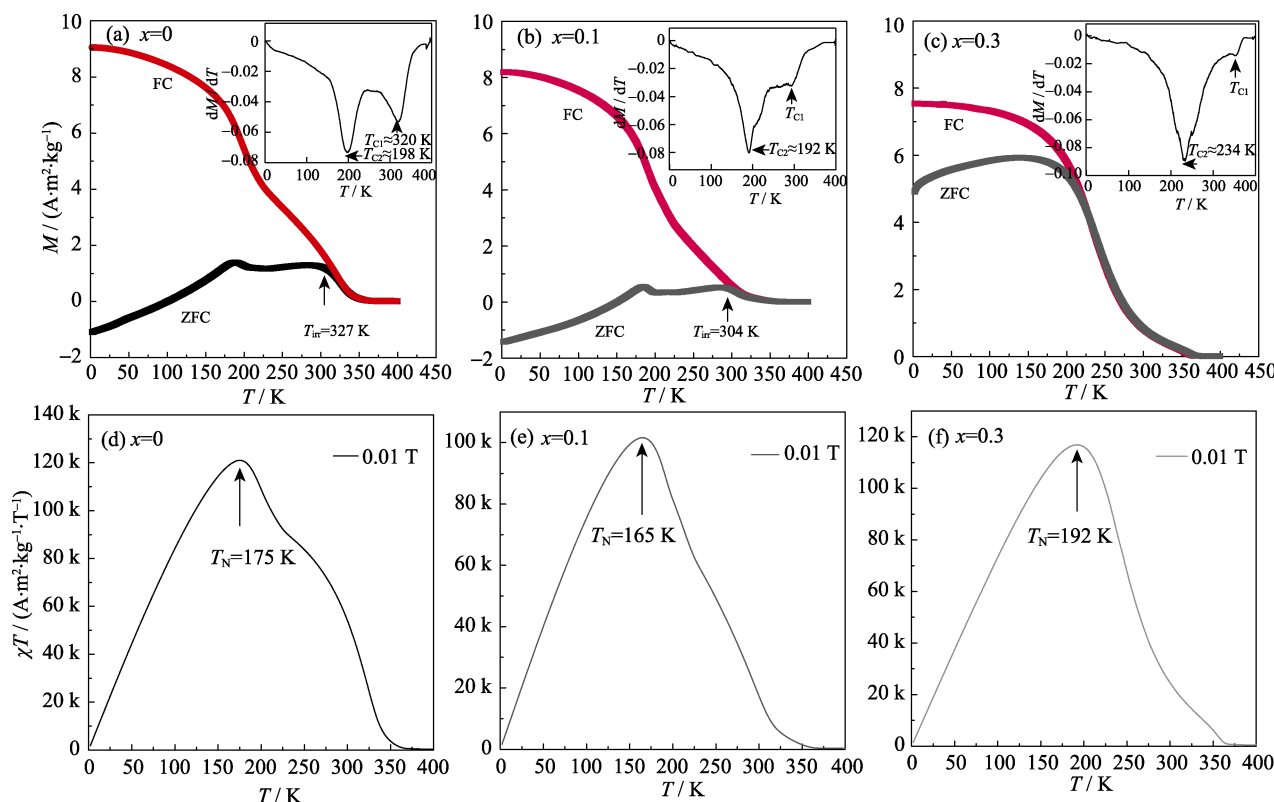


图 2 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 样品在 0.01 T 磁场下的 M - T 曲线(a)~(c)和 χT - T 曲线(d)~(f), 插图为对应的 dM_{FC}/dT - T 曲线

Fig. 2 M - T curves (a)~(c) and χT - T curves(d)~(f) for the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) samples at 0.01 T magnetic field with the insets showing the corresponding dM_{FC}/dT - T curves

LSMO 的磁化强度不断增加, 当温度下降到 327 K 时, 零场曲线(ZFC)和带场曲线(FC)开始出现分叉, 经过该点后 $M_{\text{irr}} \neq 0$ ($M_{\text{irr}} = M_{\text{FC}} - M_{\text{ZFC}}$), $T_{\text{irr}} \approx 327 \text{ K}$ ^[19]。通过图 2(a)插图可知, dM_{FC}/dT 出现两个极小值点, 说明 LSMO 经历了两次磁转变: 一个是在高温区的磁转变, 对应温度 $T_{\text{C1}} \approx 320 \text{ K}$; 另一个是在低温区的磁转变, 对应温度为: $T_{\text{C2}} \approx 198 \text{ K}$ ^[20]。 T_{C2} 处对应的 dM_{FC}/dT 值是最小值, 说明出现了较强的铁磁性, 从图 2(a)中可知, 198 K 附近 M_{FC} 迅速增大, 表明样品的磁性开始由顺磁性占主体地位转变为铁磁性占主体地位。从图 2(d)的 χT - T 曲线可得, $T > 175 \text{ K}$ 时, χT 值随温度的降低而增大; 当 $T < 175 \text{ K}$, χT 值随着温度的降低而减小, 由此说明: 温度低于 175 K 后, 样品呈现反铁磁性, 故奈尔温度 $T_{\text{N}} \approx 175 \text{ K}$ 。对应 M - T 曲线中 175 K 左右 M_{FC} 随温度的降低继续升高, 而 ZFC 曲线出现一个明显的尖峰, 随后随着温度的降低 M_{ZFC} 开始减小, 同样说明在低温下该样品存在反铁磁性。同样, 由图 2(b)~(e)及插图可得, 样品 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 的低温磁转变温度和奈尔温度分别为 192 和 165 K, 而高温磁转变点基本消失。由图 2(c)和 (f) 以及插图可知, 样品 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ 的低温磁转变温度和奈尔温度

分别为 234 和 192 K, 高温磁转变点消失, 由此可知, Co 掺杂会影响样品 LSMO 的磁转变温度。

和母相比, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 的低温磁转变温度 T_{C2} 明显降低, 但当掺杂量达到 0.3 时, T_{C2} 却明显增大, 这可能是由于掺入少量 Co 元素使得平均键角减小, 削弱了双交换相互作用; 随着 Co 掺入量的增加, 增大了 Mn-O-Mn 键角, 使得 $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$ 双交换相互作用增强。此变化规律和 Bhagya Uthaman 等^[21]对 Co 掺杂 $\text{La}_{0.7}\text{Te}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品中居里温度的变化情况基本一致。

图 2 中磁化强度是非线性变化的, 说明系统的磁非均匀性, 这是由于磁性过渡金属元素 Co 具有 +2、+3、+4 多种价态, 又有高、中、低多种自旋态, 且在不同价态和自旋态离子的磁性也不同, 对系统的电磁特性有复杂影响造成的。

图 3 为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 样品在 0.01 T 磁场下的 M_{irr} - T 曲线, 随着温度降低, M_{irr} 逐渐增大, 当外加磁场 H 比磁晶各向异性小时, Mn 离子的磁矩被锁定在随机的位置。低温情况下磁晶各向异性较强, 故 M_{irr} 随温度降低而增大。图 3 中 $x=0.1$ 样品的 M_{irr} 值随温度的变化规律基本与母相一致。但是 $x=0.3$ 样品的 M_{irr} 值在特定温区内出现负值, 说

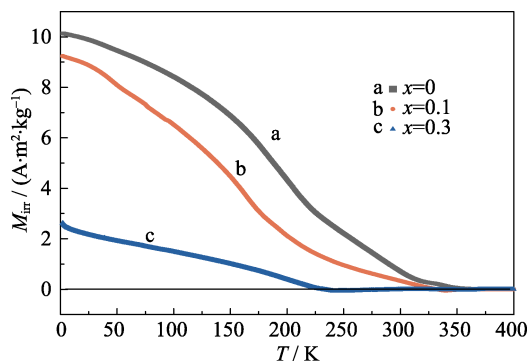


图3 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 样品在 0.01 T 磁场下的 $M_{\text{irr}}-T$ 曲线

Fig. 3 $M_{\text{irr}}-T$ curves of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) samples at 0.01 T applied magnetic field

明在 0.01 T 的外加磁场下 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ 可能有较大的磁致伸缩, 磁致伸缩机制源于样品中原子磁矩的交换耦合^[22]。总体而言 M_{irr} 基本是随温度降低而增大, 故 $x=0, 0.1$ 和 0.3 的样品均有较大的磁晶各向异性, 较小的外加磁场不足以使磁矩有效排列, 导致在温度较低时有较大的 M_{irr} , 但 M_{irr} 随掺杂量的增大而减小, 表明掺杂会使系统的各向异性减小^[18]。

图 4 为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 样品在 0.01 T 磁场下 $\chi^{-1}-T$ 曲线。从图 4(a) 中可知: 当温度高于居里外斯温度 T_0 时, 样品的磁化率倒数向下背离拟合直线; 而当温度继续升高到 369 K 左右时, $\chi^{-1}-T$ 曲线和居里-外斯定律 $\chi^{-1}=C/(T-T_C)$ 拟合较好,

表明 LSMO 中可能存在类 Griffiths 相。为了进一步证实类 Griffiths 相的存在, 对 Griffiths 相模型进行拟合, 如图 4(a) 中的插图所示, 通过拟合直线的斜率计算得知 $\lambda_{x=0} \approx 0.99765$, 故母相的 $\chi^{-1}-T$ 曲线满足公式 $\chi^{-1} \propto (T-T_0)^{\lambda}$ ($0 < \lambda < 1$), 其中 λ 为 Griffiths 相强度, 由此进一步证明 LSMO 中存在类 Griffiths 相^[23]。如图 4(b)~(c) 所示, 掺杂量 $x=0.1, 0.3$ 的样品分别在温度高于 366 K、364 K 情况下, $\chi^{-1}-T$ 曲线和居里-外斯直线拟合良好; 根据图 4(b)~(c) 中的插图可得: $\lambda_{x=0.1} \approx 0.99682$ 、 $\lambda_{x=0.3} \approx 0.99654$ 。故掺杂 Co 后的样品同样存在类 Griffiths 相^[24]。因此, $x=0, 0.1$ 和 0.3 样品在高于 369、366 和 364 K 下均为纯顺磁态, 这里的 369、366、364 K 即为类 Griffiths 相温度点 T_G ; 当 $T_{C1} < T < T_G$ 时, 样品呈铁磁-顺磁共存态。ABO₃ 结构中类 Griffiths 相的出现可以通过淬态无序来解释, 淬火得到的结构变形和两相竞争使得 Griffiths 相更加稳定^[24]。

图 5 为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 样品在不同温度下磁化强度随外加磁场变化的 $M-H$ 曲线和 Arrott 曲线。图 5(a) 中当 $T=283$ K 时 $M-H$ 几乎为一条直线, 此时 LSMO 样品呈顺磁和铁磁共存态。当温度降低至 93 K 时, 随着磁场的升高磁化强度达到饱和, 表现出良好的铁磁性。由图 5(b)~(c) 可知 $x=0.1, 0.3$ 样品的磁化强度均在 100、95 K 的低温条件下达到饱和。 $M-H$ 曲线中均不存在 S 型磁化强

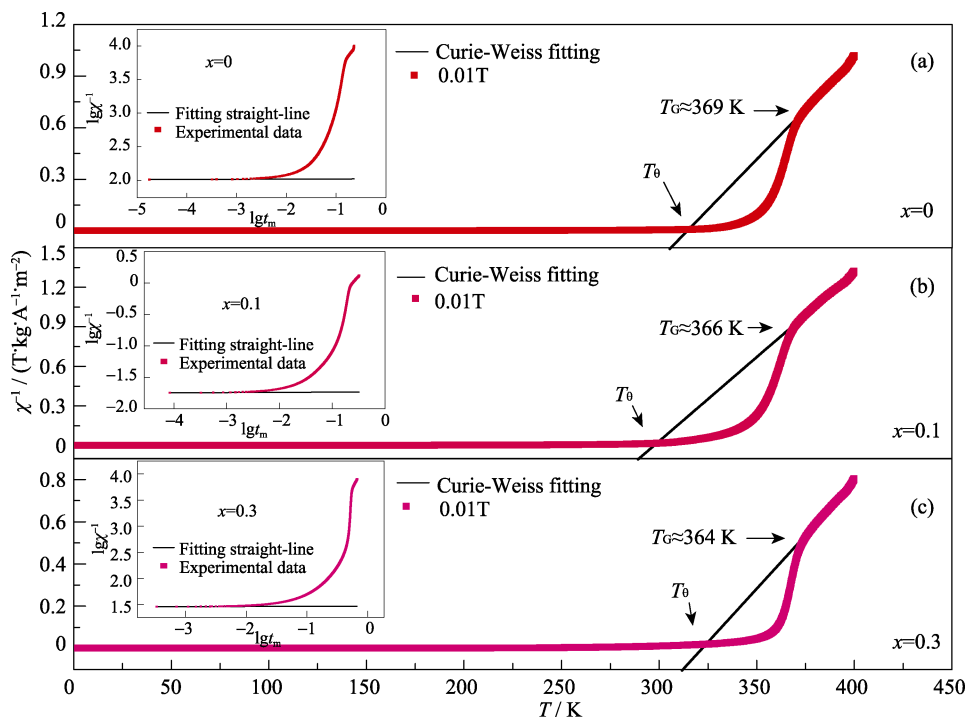


图4 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 样品在 0.01 T 磁场下 $\chi^{-1}-T$ 曲线, 插图为 0.01 T 下的 $\lg \chi^{-1}-\lg t_m$ 曲线, 其中 $t_m=(T-T_C)/T_C$

Fig. 4 $\chi^{-1}-T$ curves of the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) samples under a 0.01 T magnetic field with the insets showing the $\lg \chi^{-1}-\lg t_m$ curves at 0.01 T, where $t_m=(T-T_C)/T_C$

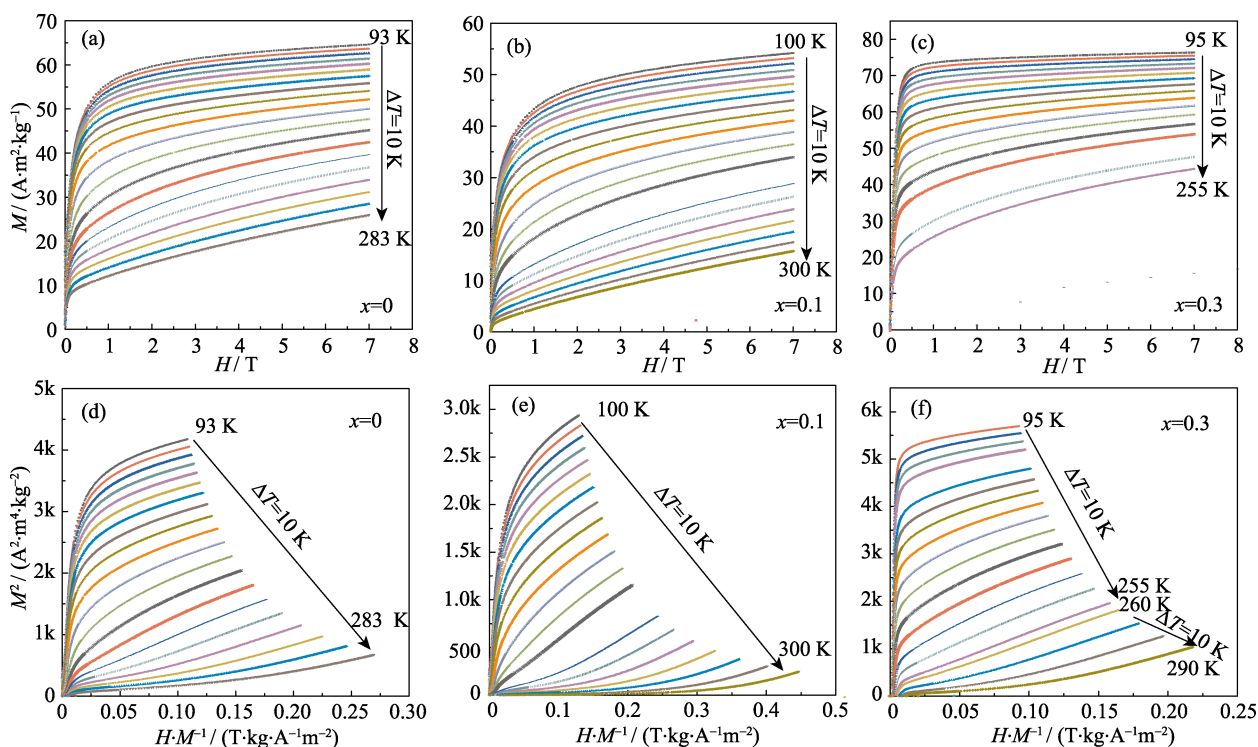


图 5 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 样品在不同温度下磁化强度随外加磁场变化的 M - H 曲线 (a)~(c) 和等温 Arrott 曲线 (H/M versus M^2) (d)~(f)

Fig. 5 M - H curves ((a-c)) and isothermal Arrott curves (H/M versus M^2) of the magnetization of samples $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) varying with the applied magnetic field at different temperatures

度曲线, 说明三样品可能为二级磁相变^[25]。通过 Arrott 曲线进一步证明二级相变的存在, 如图 5(d)~(f)所示, 整个测量温区内, 三样品中所有的 Arrott 曲线斜率均为正值, 根据 Banerjee criterions^[26]表明: 在所选温度区内样品的顺磁-铁磁(PM-FM)转变均为二级相变。

上述 Arrott 曲线表明两样品 FM-PM 相变均为二级相变, 为了找到合适的模型解释 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 样品的二级相变临界行为, 首先利用不同模型对样品进行拟合, 结果如图 6 所示。从图 6(A)中可知, $x=0$ 样品与平均场、3D-海森伯模型的拟合图在 $(H/M)^{1/\gamma}$ 、值较大的区间内 $(H/M)^{1/\gamma}$ - $M^{1/\beta}$ 曲线基本平行, 而与 3D-伊辛模型、三临界模型的拟合图在 $(H/M)^{1/\gamma}$ 值较大的区间内呈发散状, 故 $x=0$ 的样品与平均场、3D-海森伯模型拟合较好。同样, 图 6(B)和(C)中 $x=0.1, 0.3$ 的样品均与平均场模型、3D-海森伯模型拟合较好。

为了进一步确定 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 样品与哪个模型拟合最好, 在 Arrott 曲线的基础上通过 Kouvel-Fisher (K-F) 方法求其临界指数 β 、 γ 和 δ , 其中 β 是描述自发磁化强度临界行为的临界指数, γ 是描述零场磁化率临界行为的临界指数, δ 是关于态方程的临界指数^[27]。遵循的方程为^[28]:

$$\frac{M_S(T)}{dM_S(T)/dT} = \frac{T - T_C}{\beta} \quad (1)$$

$$\frac{\chi_0^{-1}(T)}{\chi_0^{-1}(T)/dT} = \frac{T - T_C}{\gamma} \quad (2)$$

$$\delta = 1 + (\gamma / \beta) \quad (3)$$

其中 M_S 是自发磁化强度, χ_0^{-1} 是零场磁化率。通过 Arrott 曲线的拟合求得 M_S 和 χ_0^{-1} 。

如图 7(A)的插图所示, 首先对 $T < T_C$ 的 Arrott 曲线进行线性拟合, 拟合直线的截距为 M_S^2 , M_S - T 曲线如图 7A(a)所示。通过公式(1)可知: $1/\beta$ 为 M_S (dM_S/dT)⁻¹- T 曲线的斜率, 由图 7A(b)中 M_S (dM_S/dT)⁻¹- T 曲线的拟合直线斜率可求得 $x=0$ 样品的临界指数值 $\beta_1=0.214 \pm 0.02$ ($T_C=206.601$ K)。通过图 7A(c)~(d)计算 LSMO 样品的临界指数 γ , 首先对 $T > T_C$ 的 Arrott 曲线进行线性拟合, 其截距为 χ_0^{-1} , 利用公式 2 中的关系及图 7A(d)可得, $x=0$ 的临界指数 $\gamma_1=1.003 \pm 0.02$ ($T_C=215.175$ K)。

通过图 7(B)和(C)利用 K-F 方法得出 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ 的临界指数分别为:

$$\beta_2=0.348 \pm 0.02, T_C=223.115 \text{ K}$$

$$\gamma_2=1.426 \pm 0.02, T_C=215.341 \text{ K}$$

$$\beta_3=0.341 \pm 0.02, T_C=243.133 \text{ K}$$

$$\gamma_3 = 1.216 \pm 0.02, T_C = 257.095 \text{ K}$$

通过公式(3)可得到临界指数 $\delta_1 = 4.687$ 、 $\delta_2 = 5.097$ 、 $\delta_3 = 4.873$ 。最后与模型中的数据进行对比发现 $x=0$ 的样品和 Mean Field 模型拟合最好, $x=0.1$ 、 0.3 的样品和 3D-Heisenberg 模型拟合最好。这与 Dorra Turki 等^[29]对 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) 临界行为的研究比较相似, 但 β 和 γ 的值相差略

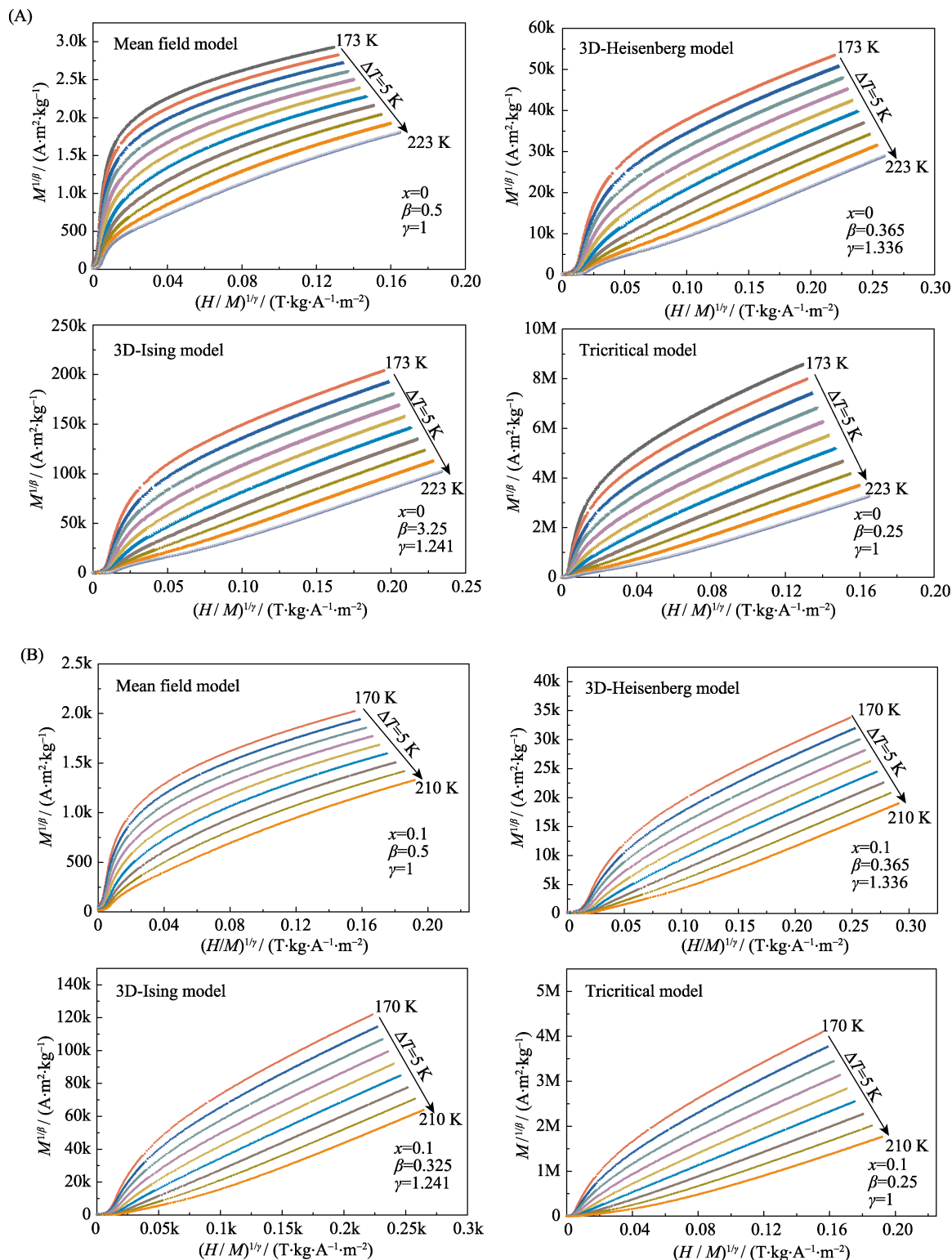
大, 可能和名义组分不同有关。

通过对 M - H 曲线的计算得到磁熵变的值^[30]:

$$|\Delta S| = \int_0^{H_{\max}} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (4)$$

麦克斯韦方程为^[30]:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \quad (5)$$



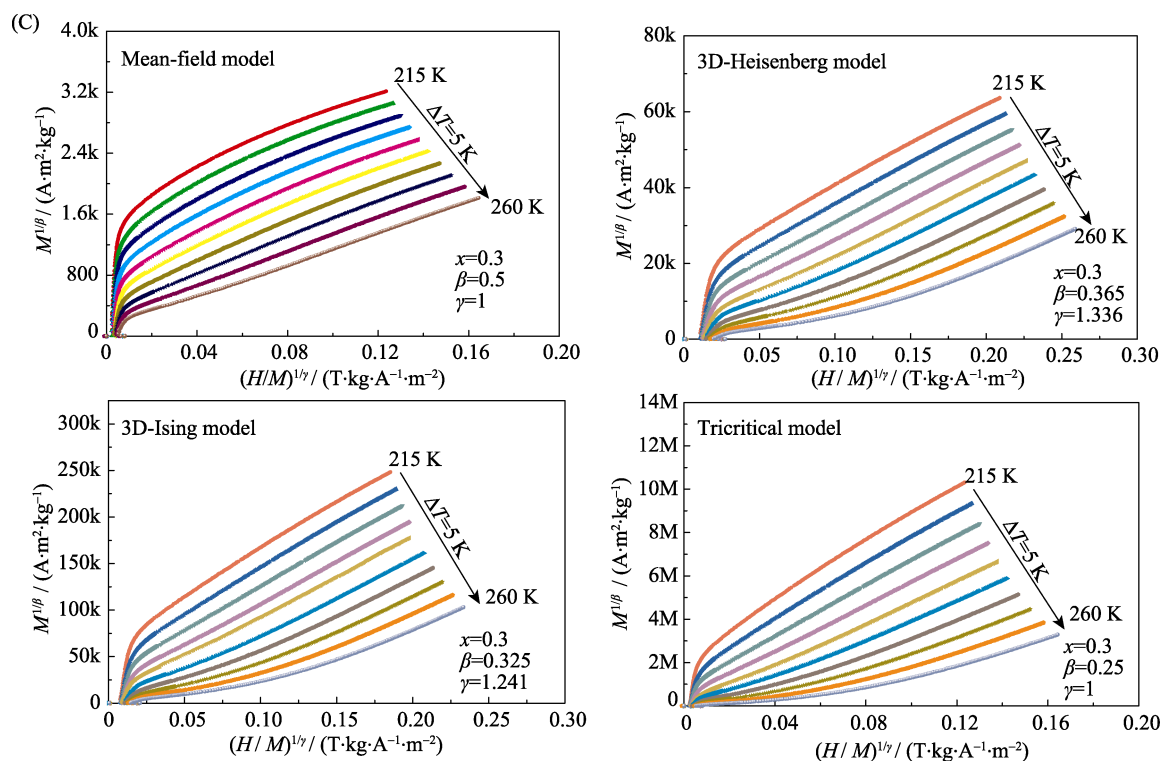


图 6 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A)、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (B)和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ (C)样品和平均场模型、3D 海森伯模型、3D 伊辛模型以及三临界模型的拟合图

Fig. 6 Fitting of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (B) and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ (C) sample curves to mean field, 3D-Heisenberg, 3D-Ising, and tricritical models

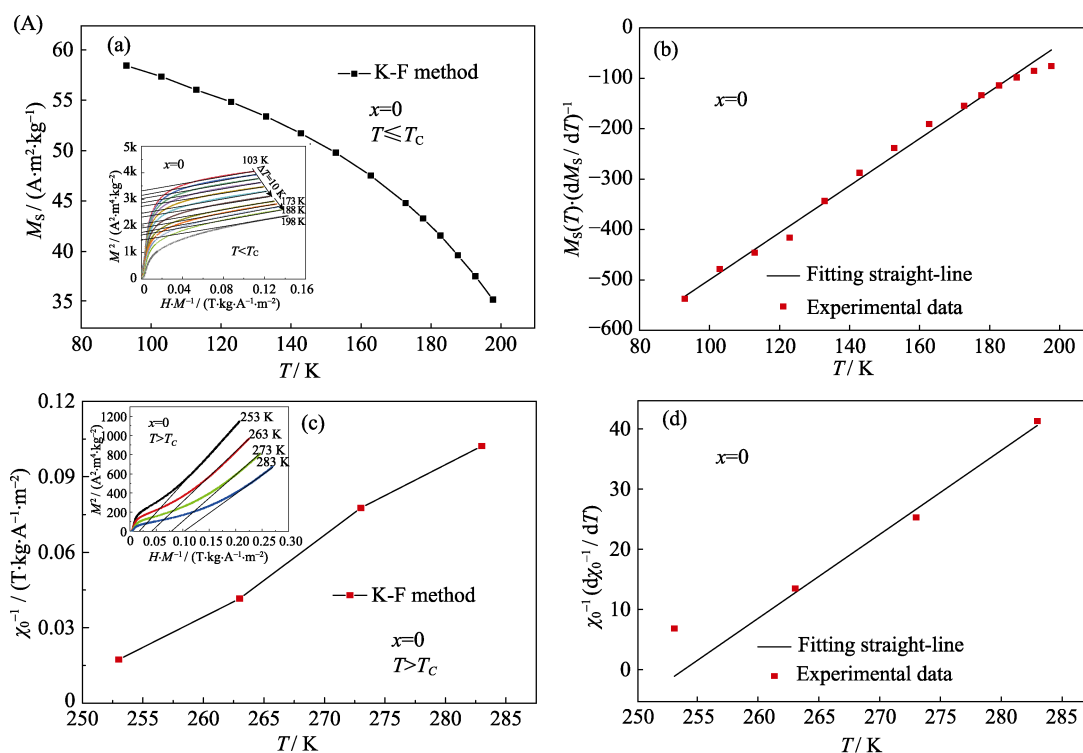
将公式(5)代入公式(4)中得到:

$$|\Delta S| = \int_0^{H_{\max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (6)$$

将(6)式进行数值近似, 可得公式^[31]:

$$|\Delta S| = - \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i \quad (7)$$

其中 M_{i+1} 和 M_i 分别表示 T_{i+1} 和 T_i 下所对应的磁化强度, ΔH_i 为相邻外加磁场的差值, 将对应的数值代



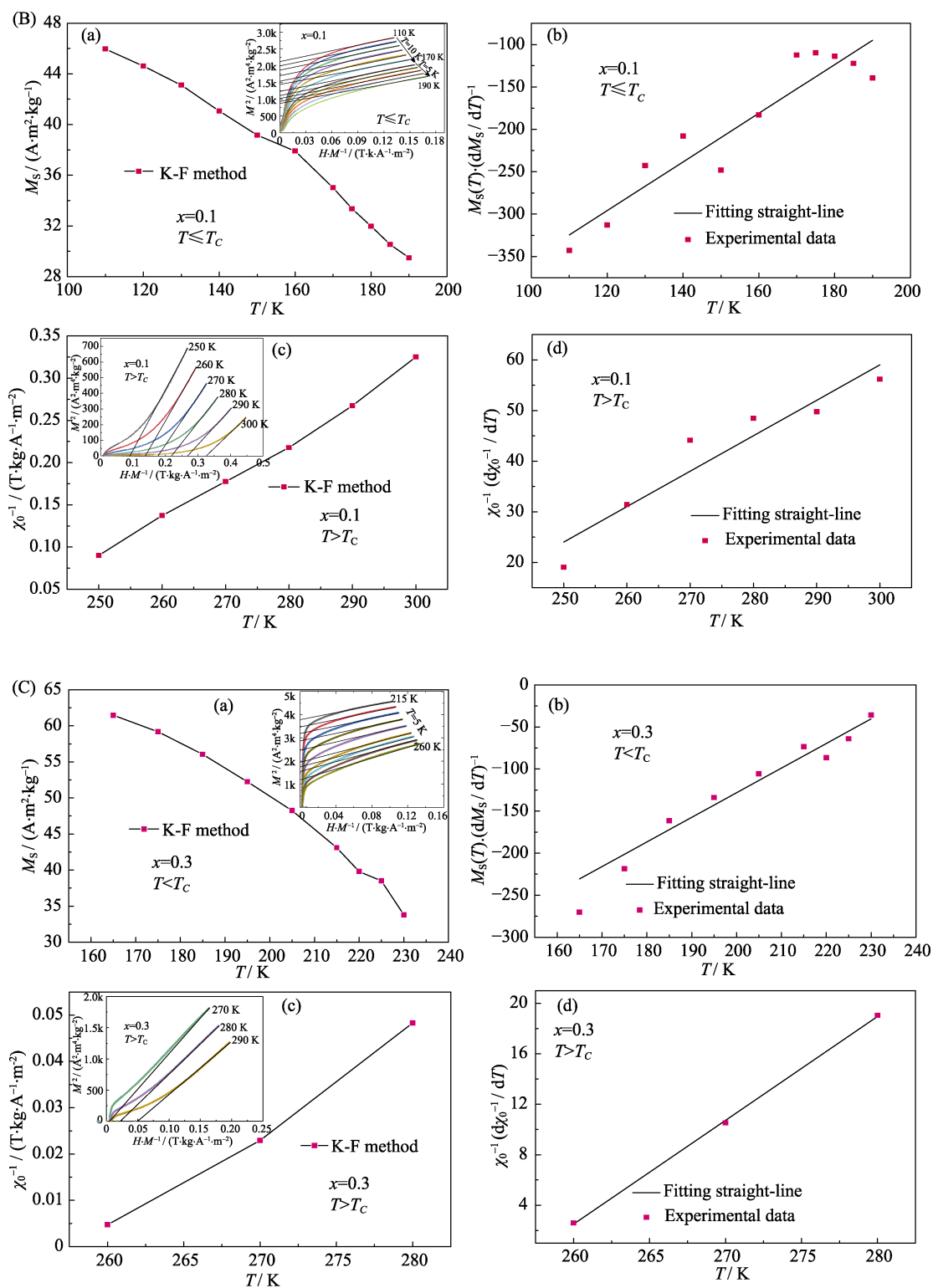


图 7 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A)、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (B)和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ (C)样品在居里温度以下自发磁化强度随温度的变化曲线 M_s - T (a)和 $M_s(dM_s/dT)^{-1}$ - T (b)曲线

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ 样品在居里温度下

零场磁化率倒数随温度的变化曲线 χ_0^{-1} - T (c)和 $\chi_0^{-1}(d\chi_0^{-1}/dT)^{-1}$ - T 曲线(d); 插图为相对应的 Arrott-Plot
 Fig. 7 Curves of spontaneous magnetization at temperatures below the Curie temperature for $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (A), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (B) and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ (C) sample versus temperature M_s - T (a), $M_s(dM_s/dT)^{-1}$ - T and their fitted straight lines (b); Curves of zero-field susceptibility reciprocal at temperatures above the Curie temperature for $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ sample versus temperature χ_0^{-1} - T (c), $\chi_0^{-1}(d\chi_0^{-1}/dT)^{-1}$ - T and their fitted straight lines(d); The illustrations are for the corresponding Arrott-Plot

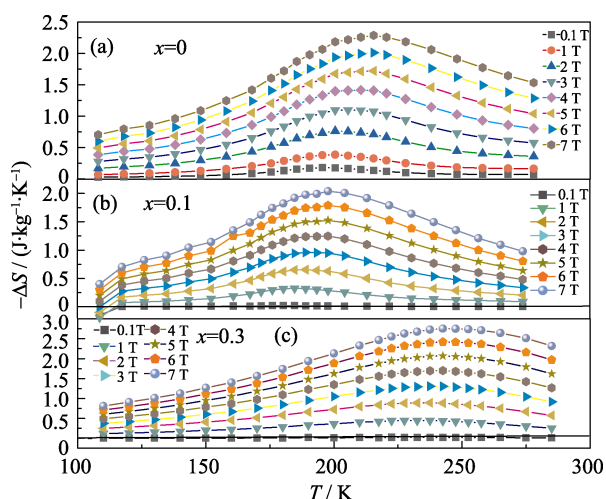


图 8 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0$ (a), 0.1 (b), 0.3 (c)) 样品分别在 108~278 K、100~300 K 和 110~285 K 的等磁场下磁熵随温度的变化曲线 ($-\Delta S-T$)

Fig. 8 Curves of magnetic entropy change with temperature for the samples $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0$ (a), 0.1 (b), 0.3 (c)) under the same magnetic field of 108~278 K, 100~300 K and 110~285 K, respectively ($-\Delta S-T$)

入公式(7)中便可求得磁熵变 $-\Delta S$ 的值。

图 8 为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 样品磁熵变随温度的变化曲线 ($-\Delta S-T$)。图 8 中三样品均在 T_{C2} 附近得到最大磁熵变值 ΔS_{\max} , 外加磁场为 7 T 时的最大磁熵变值分别为 -2.28、-2.05 和 -2.75 J/(kg·K)。由图可知: 掺杂 Co 元素后磁熵变的绝对值先减小后增大。外加磁场从 0.1 T 增大到 7 T 的过程中, 磁熵变最大值对应的温度向高温区偏移。随着 Co 掺入, 最大磁熵变值和半高宽温区均增大, 说明掺杂后的磁相变更加连续^[31]。

图 9 为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 样品的 $\rho-T$ 曲线。在 2~400 K 的温度范围内 $x=0, 0.3$ 样品的电阻率随温度的升高而逐渐增大, 没有明显的峰值, 说明两样品不存在绝缘体-金属转变 (IMT)。 $x=0$ 样品的电阻率数量级在 10^3 左右, 属于 $10^{-3}\sim 10^9$ 范围内, 故未掺杂 Co 的样品属于半导体。掺杂量为 0.1 的样品出现了 IMT, 转变温度 $T_p \approx 250$ K, 随着 Co 含量的进一步增加, $x=0.3$ 样品在 170~400 K 温区内的数量级为 10^{-4} , 一般认为是导体。掺入 Co 离子样品电阻率比母相小 3~7 个数量级。从图 9(b)~(c) 中可明显地观察到: 外加磁场为 2 T 时电阻率明显减小, 可能是由于外磁场抑制了磁矩的无序和电子的自旋散射, 使得电阻率减小^[30]。这与江阔等^[18]对 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.2$) 样品的磁电阻研究中未掺杂的样品中存在金属-绝缘体转变有所不同, 这可能与制备过程以及测试条件不同有关。

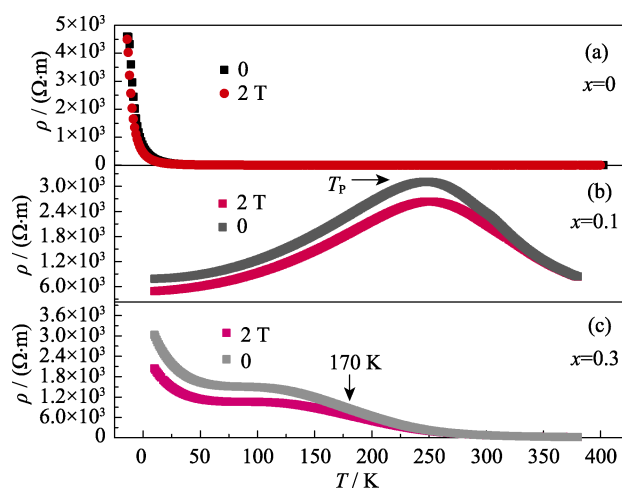


图 9 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 样品电阻率随温度的变化曲线

Fig. 9 Resistivity of samples $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) versus temperature

磁电阻 (MR)^[32] 被定义为:

$$MR = \frac{\rho(0) - \rho(H)}{\rho(0)}$$

其中 $\rho(0)$ 为零场下的电阻率, $\rho(H)$ 为加场后的电阻率。由图 10 可知: $x=0, 0.1, 0.3$ 样品均没有明显的峰值, 母相的 MR 值很小, 掺入少量 Co 后, 样品的 MR 值由 1.5% 增大到 38%, 由此可见, Co 掺杂后 MR 效应显著提高, 可能是由于出现了具有自旋依赖性的隧穿磁电阻^[33]。

图 11 为零场下 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 样品 $\rho-T$ 曲线对高温部分的线性拟合, 通过热激活模型 ($\ln \rho - T^{-1}$)、小极化子模型 ($\ln(\rho/T) - T^{-1}$) 和变程跳跃模型 ($\ln \rho - T^{-1/4}$) 进行拟合。由图 11 可知三种样品均与小极化子模型拟合得最好, 说明三样品在高温区均遵循小极化子的导电方式。

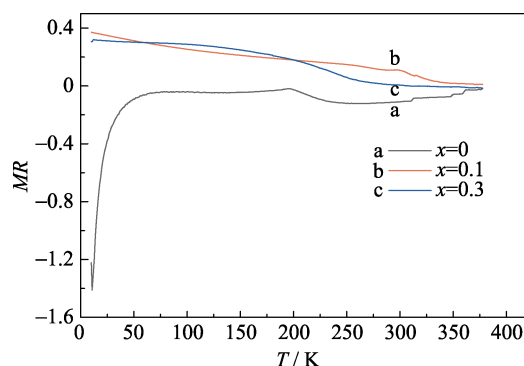


图 10 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 样品在外加磁场为 2 T 时, 磁电阻随温度的变化曲线 ($MR-T$)

Fig. 10 Change of magnetoresistance with temperature ($MR-T$) at 2 T for $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$)

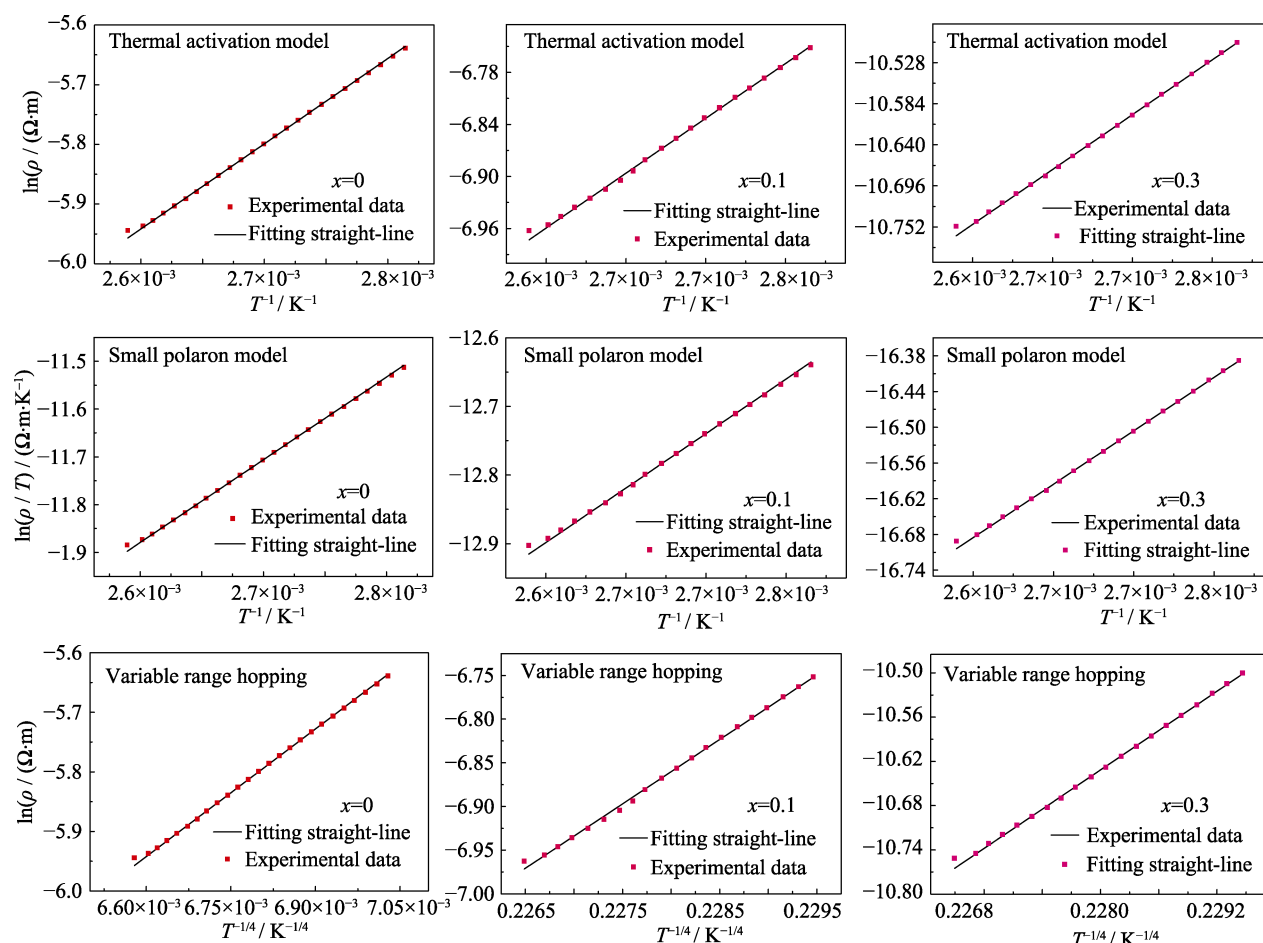


图 11 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 样品的模型拟合线 ($\ln\rho-T^{-1}$), ($\ln(\rho/T)-T^{-1}$) 和 ($\ln\rho-T^{-1/4}$) 曲线
Fig. 11 Model fitting curves of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$), ($\ln\rho-T^{-1}$), ($\ln(\rho/T)-T^{-1}$) and ($\ln\rho-T^{-1/4}$) curves

3 结论

研究了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 系列多晶样品的磁性和电性。磁性测量结果表明: 三样品均为低对称性的菱形结构, 空间群为 $R\bar{3}c$ 。在整个测量温区内, LSMO 样品在高温区处于顺磁态, 随着温度的降低出现了三次磁转变, 掺杂后的样品高温磁转变逐渐消失; 在三个样品中均观察到类 Griffiths 相的存在; 母相的临界行为和平均场模型拟合最好, 掺杂 Co 元素后的样品临界行为和 3D 海森伯模型拟合最好; 与母体相比, Co 掺杂使得最大磁熵变值先减小后增大, 且随着 Co 的掺入, 最大磁熵变值和半高宽温区均增大, 磁相变更加连续。电性测量结果表明: Co 元素掺杂量为 0.1 时样品出现金属绝缘体转变, MR 值从 1.5% 增大到 38%; 三样品在高温区的导电方式均满足中小极化子模型。

参考文献:

- [1] CHABARA K, OHNO T, KASAI M, *et al.* Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(14): 1990–1992.
- [2] JIN S, TIEFEL T H, MCCORMACK M, *et al.* Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science*, 1994, **264**(5157): 413–415.
- [3] MICHALOPOULOU A, SYSKAKIS E, PAPASTAIKOU DIS C. Calorimetric and electrical transport properties of stoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, **15**(45): 7763–7775.
- [4] ZHAO B C, SONG W H, MA Y Q, *et al.* Magnetic and transport properties of Co-doped manganite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$). *Phys. Stat. Sol.*, 2005, **242**(8): 1719–1727.
- [5] WANG GUI-YING, LIU NING. Studies on the influence of B doping on the magneto-electro-mechanical properties of perovskite manganese oxides. *Journal of Suzhou University*, 2008, **23**(5): 43, 108–111.
- [6] EI-HAGARY M, SHOKER Y A, MOHAMMAD S, *et al.* Structural and magnetic properties of polycrystalline $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) manganites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **468**(1/2): 47–53.
- [7] MUKADAM M D, YUSUF S M. Magnetocaloric effect in the $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ perovskite over a broad temperature range. *Journal of Applied Physics*, 2009, **105**(6): 063910–1–3.
- [8] LI BAO-HE, XIANYU WEN-XU, ZHANG JIAN, *et al.* Magnetism and giant magnetoresistance effect of calcium manganese oxide $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2001, **19**(2): 174–177.
- [9] LI G, TANG P, SUN X, *et al.* Low temperature resistance mini-

- mum and its origin in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.15$) system. *Acta Phys. Sin.*, 1999, **48**(3): 505–510.
- [10] JIANG KUO, GONG SHENG-KAI. Effect of cobalt on the magnetoresistance characteristics of rare-earth doped manganites. *Chinese Physics B*, 2009, **18**(7): 3035–3039.
- [11] GRIFFITHS R B. Nonanalytic behavior above the critical point in a random ising ferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 1969, **23**(1): 17–19.
- [12] BRAY A J, MOORE M A. On the eigenvalue spectrum of the susceptibility matrix for random spin systems. *J. Phys. C*, 1982, **15**(23): L765–L771.
- [13] BRAY A J. Nature of the Griffiths phase. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **59**(5): 586–589.
- [14] BRAY A J. Dynamics of dilute magnets above T_c . *Phys. Rev. Lett.*, 1988, **60**(8): 720–723.
- [15] BRAY A J, HUIFANG D. Griffiths singularities in random magnets: results for a soluble model. *Phys. Rev. B*, 1989, **40**(10): 6980–6986.
- [16] ZHOU S M, LI Y, GUO Q, *et al.* Observation of a Griffiths-like phase in Ca-doped cobaltites. *J. Appl. Phys.*, 2013, **114**(16): 163903–1–6.
- [17] ADEELA N, KHAN U, NAZ S, *et al.* Low temperature nucleation of Griffiths phase in Co doped LaMnO_3 nanostructures. *Applied Surface Science*, 2017, **422**: 184–191.
- [18] JIANG KUO. Effect of Co doping on magnetoresistance of ferromagnetic $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. *Acta Phys. Sin.*, 2010, **59**(4): 2801–2807.
- [19] HO T A, LIN S H, KIM C M, *et al.* Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, **438**: 1–20.
- [20] LU CHENG-LIANG, HU NI, YANG MING, *et al.* High magnetic field phase diagram in electron-doped manganites $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$. *Scientific Reports*, 2014, **4**: 4902–1–7.
- [21] BHAGYA UTHAMAN, ANAND K S, RAJEH KUMAR RGJAN, *et al.* Structural properties, magnetic interactions, magnetocaloric effect and critical behaviour of cobalt doped $\text{La}_{0.7}\text{Te}_{0.3}\text{MnO}_3$. *RSC Advances*, 2015, **5**(105): 86144–86155.
- [22] ZHAO B C, MA Y Q, SONG W H, *et al.* Magnetization steps in the phase separated manganite $\text{La}_{0.275}\text{Pr}_{0.35}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$. *Physics Letters A*, 2006, **354**(5/6): 472–476.
- [23] DEISENHOFER J, BRAAK D, KRUG VON NIDDA H A, *et al.* Observation of a Griffiths phase in paramagnetic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**(25): 257202–1–4.
- [24] XING RU, ZHENG LING, ZHOU MIN, *et al.* The study of Griffiths-like phase Gd-doping manganites $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. *The Journal of Low Temperature*, 2016, **38**(6): 51–54.
- [25] ZHANG PENG-YUE, YANG HANG-FU, ZHANG SU-YIN, *et al.* Magnetic and magnetocaloric properties of perovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. *Physica B*, 2013, **410**: 1–4.
- [26] BANERJEE B K. On a generalised approach to first and second order magnetic transitions. *Phys. Lett.*, 1964, **12**(1): 16–17.
- [27] 苏彦涛. 钙钛矿型稀土钛酸盐晶体磁热效应及临界行为的研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2013.
- [28] THANH TRAN DANG, LINH DINH CHI, MANH T V, *et al.* Coexistence of short- and long-range ferromagnetic order in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ compounds. *J. Appl. Phys.*, 2015, **117**(17): 17C101–1–4.
- [29] DORRA TURKI, ZAFAR KHAN GHOURI, SAEED AL-MEER, *et al.* Critical behavior of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ perovskite ($0.1 < x < 0.3$). *Magnetochemistry*, 2017, **3**(3): 28–1–22.
- [30] 鲁 毅, 赵建军, 吴鸿业, 等. 磁性功能材料研究进展. 北京: 北京邮电大学出版社, 2013: 35–36.
- [31] SUN XIAO-DONG, XU BAO, WU HONG-YE, *et al.* Magnetic entropy change and electric transport properties of Tb-doped double-layered manganese oxide $\text{La}_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$. *Acta Phys. Sin.*, 2017, **66**(15): 157501–1–8.
- [32] TROYANCHUK I O, EFIMOV D A, KHALYAVIN D D, *et al.* Magnetic ordering and magnetoresistive effect in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Me}_y)\text{O}_3$ perovskites (Me = Nb, Mg). *Physics of the Solid State*, 2000, **42**(1): 81–85.
- [33] ZHAO B C, SONG W H, MA Y Q, *et al.* Magnetic and transport properties of Co-doped manganite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$). *Phys. Stat. Sol.*, 2005, **242**(8): 1719–1727.