

Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO₃ 多晶陶瓷的磁性和相分离 *

刘新典^{1,2)} 姜恩永^{1,2)} 李养贤³⁾

刘 晖^{1,2)} 李文成¹⁾ 米文博^{1,2)} 李志青^{1,2)}

1) 天津大学理学院, 天津 300072

2) 天津大学先进陶瓷和加工技术教育部重点实验室, 天津 300072

3) 河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130

摘 要 实验研究了用 Pechini 方法制备的 Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO₃ 多晶样品的磁性和电子自旋共振特性. 在 Curie 温度以上, Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO₃ 表现为顺磁性, 这时的电子自旋共振积分谱表现为单一的 Lorentz 峰; 在 Néel 温度和 Curie 温度之间, 电子自旋共振积分谱由两个 Gauss 峰组成, 表明发生了相分离; 在 Néel 温度以下, 我们发现在反铁磁母体中仍有大量的铁磁团簇存在.

关键词 相分离, 庞磁电阻, 电子自旋共振

中图分类号 TB321, O482.5

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)12-1243-04

MAGNETIC PROPERTIES AND PHASE SEPARATION IN Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO₃ POLYCRYSTALLINE CERAMIC

LIU Xindian^{1,2)}, JIANG Enyong^{1,2)}, LI Yangxian³⁾, LIU Hui^{1,2)}, LI Wencheng¹⁾, MI Wenbo^{1,2)}, LI Zhiqing^{1,2)}

1) School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072

2) Key Laboratory for Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry Education, Tianjin University, Tianjin 300072

3) School of Material Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130

Correspondent: LI Zhiqing, lecturer, Tel: (022)27406991, Fax: (022)27890681,

E-mail: zhiqingli@tju.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50072015, 50172033)

Manuscript received 2003-01-23, in revised form 2003-05-06

ABSTRACT Polycrystalline Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO₃ ceramic is prepared by Pechini process and its electron spin resonance spectra, magnetic properties have been investigated experimentally. At temperature above T_C (Curie), the compound is paramagnetic and the electron spin spectra consist of a single Lorentzian line centered at about $g=2.00$. For temperature T_N (Néel) $< T < T_C$, the spectra become broad and an additional bump (or shoulder) appears. In this situation, the electron spin spectra can be successfully reproduced by two split lines which shows that the paramagnetic and ferromagnetic phase coexist in Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO₃ compound. There are still lots of ferromagnetic clusters mixing in the antiferromagnetic matrix below T_N .

KEY WORDS phase separation, colossal magnetoresistance, electron spin resonance

近年来, 掺杂的稀土锰氧化物 RE_{1-x}A_xMnO₃ (RE 为稀土元素, A 为二价碱土金属元素) 引起了人们极大的兴趣^[1,2], 一方面, 这类材料中具有庞磁电阻 (CMR) 现

象^[3-5], 即当施加一磁场时, 电阻率会大幅度的减小; 另一方面, 这类材料中自旋、电荷和轨道的状态多种多样, 为凝聚态物理和材料物理的研究提供了良好条件. 该类化合物低温下铁磁相的出现通常用双交换 (DE) 机制^[6]来解释, 然而, 仅由双交换机制不能完全解释实验观察到的整个相图, 例如, 电子与声子的耦合对 Curie 温度以上的顺磁绝缘相起着关键作用^[7,8]; 电荷有序 (charge ordering) 和相分离 (phase separation) 在稀土锰氧化物中普遍存在^[1,2]. 当掺杂量 x 介于 0.48 和 0.52 之间时,

* 国家自然科学基金 50072015, 50172033 和天津市教委科学基金 01-20415 资助项目

收到初稿日期: 2003-01-23, 收到修改稿日期: 2003-05-06

作者简介: 刘新典, 女, 1968 年, 硕士, 讲师

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 表现出较为异常的物理性质, 即随温度的降低, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 发生从顺磁绝缘相到铁磁金属相, 然后到电荷有序的反铁磁相的转变^[8,9]. 本文研究了 $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ 的磁性和电子自旋共振特性, 发现在 Néel 温度 T_N 和 Curie 温度 T_C 之间, 该化合物相分离成铁磁相和顺磁相共存体系, 在 Néel 温度以下, 反铁磁母体中仍有大量的铁磁团簇存在.

1 实验方法

$\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ 粉末采用 Pechini 方法^[11,12] 制备, 具体步骤如下: 将 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按化学配比放入柠檬酸和乙二醇 (摩尔比为 1 : 4) 的混合物中, 加热至 363 K 得到棕色溶液, 将该溶液加热至 413 K, 使之发生酯化反应并蒸发掉多余的乙二醇, 将所得的粘稠溶液进一步在 453 K 下减压干燥从而得到有机聚合物, 将该聚合物在 1173 K 下烧结 24 h 后得到多晶粉末. 将所得粉末造粒、压片、并在 1473 K 下烧结 12 h 后随炉冷却, 为得到结合紧密的陶瓷样品, 继续将样品在 1673 K 下烧结 5 h 后随炉冷却. 用等离子体发射谱 (ICP) 来测量样品中各金属离子的含量, 继而可推知样品的氧含量, 结果表明, 样品的成分为: $\text{Nd}_{0.515}\text{Sr}_{0.478}\text{MnO}_{3.08}$, 因此可表示为: $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$, 用 X 射线衍射 (Philips X'Pert 衍射仪, CuK_α 辐射) 来表征样品的结构, 用自编的最小二乘修正程序来计算样品的晶格参数, 结果表明, $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ 为正交晶系 (空间群 $pbnm$), 晶格参数分别为: $a=0.55106$ nm, $b=0.55634$ nm, $c=0.7847$ nm. 磁性质测量采用磁性质测量系统 (MPMS, Quantum Design), 电子自旋共振 (ESR) 谱的测量采用 EMX Bruker 电子自旋共振谱仪, 使用的微波频率为 9.434 GHz (X 频段).

2 实验结果与讨论

图 1 表示的是零场冷却 (ZFC)、加场冷却升温 (FCW) 和加场冷却降温 (FCC) 过程中磁化强度 M 与温度 T 的关系. 可以看出, 随着温度的降低, 样品的磁化强度逐渐升高, 表明样品经历了由顺磁相向铁磁相的转变, 随着温度的进一步降低, 磁化强度又开始降低, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ^[10] 和 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ^[13] 中类似的现象被归因于铁磁相向反铁磁相的转变, 因此可以认为, 这里磁化强度随温度的降低而降低是由于在低温区出现了反铁磁相. 定义 Curie 温度 (T_C) 和 Néel 温度 (T_N) 为 $M-T$ 曲线斜率绝对值极大处所对应的温度, 则 $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ 的 T_C 和 T_N 分别为 270 K 与 160 K, 由该图还可以看出, 在 T_C 以下, ZFC 曲线与 FCW 曲线存在着很大的差别, 这种差别通常是由缺乏长程磁有序的磁团簇或自旋玻璃态而引起的^[14]; 另外, FCW 与 FCC 之间存在着回线, 其原因尚需进一步研究. 从 $M-T$ 曲

线可以看出, 在 T_N 以下, 磁化强度依然较大, 这说明在反铁磁母体中依然存在着大量的铁磁团簇. 文献 [15] 中的实验也证实了在 T_N 以下 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 存在着铁磁团簇.

ESR 对于自旋的不均匀非常敏感, 图 2 所示的是样品的 ESR 谱图, 所加微波的频率为 9.334 GHz, 测试范围从 120 K 到 320 K. 由于 ESR 给出的是微分谱, 对图 2 中的谱线进行积分, 部分结果示于图 3, 图中的虚线是用 Lorentz 函数或 Gauss 函数拟合的结果. 对于多晶样品, 共振时满足^[16]:

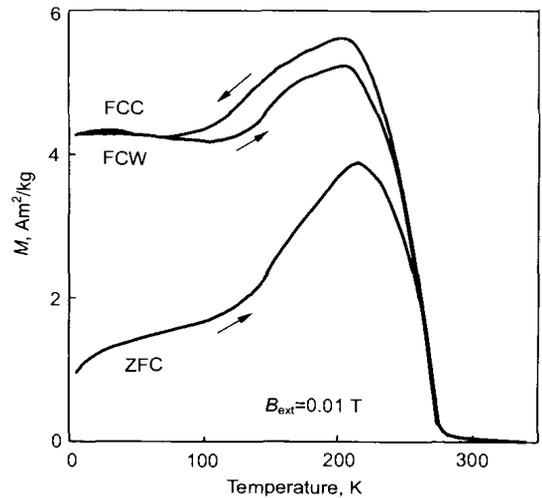


图 1 样品的零场冷却 (ZFC)、加场冷却升温 (FCW) 和加场冷却降温 (FCC) 磁化强度与温度的关系

Fig.1 Zero - field - cooling (ZFC) magnetization, field-cooled - warming (FCW) magnetization and field-cooled-cooling (FCC) magnetization versus temperature

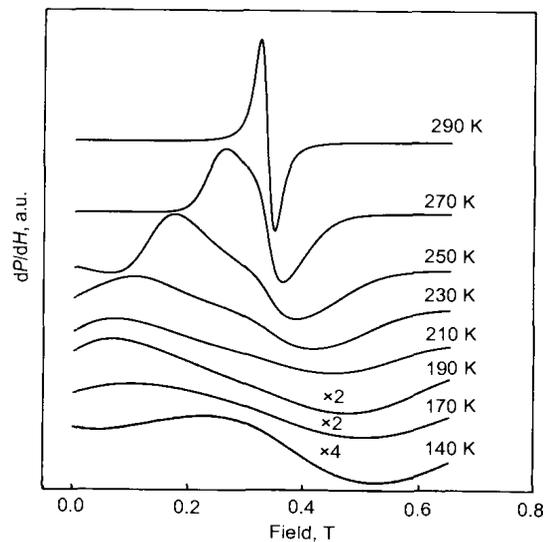


图 2 样品在不同温度下的 ESR 谱

Fig.2 Electron spin resonance (ESR) spectra at various temperatures for $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$

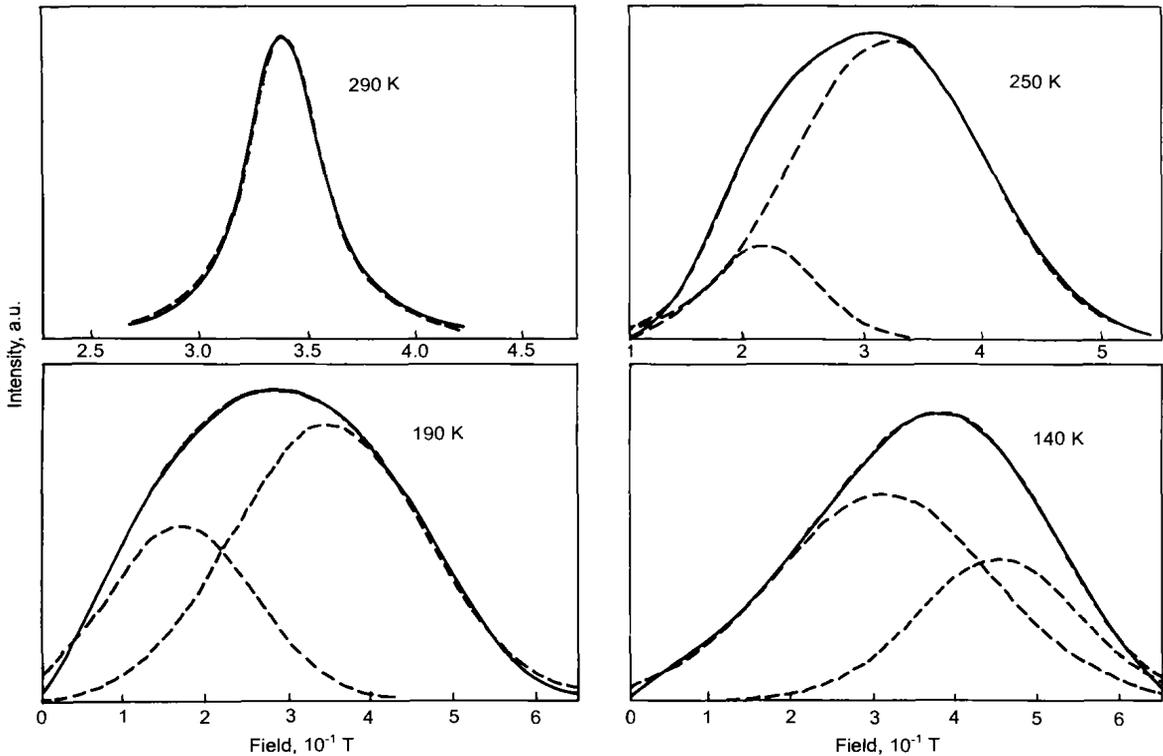


图 3 样品在不同温度下的 ESR 积分谱，虚线是用对称的峰拟和的结果

Fig.3 Integrated ESR spectra for the sample at various temperatures and the fitted curves (dashed line) by a Lorentz peak (290 K) and two Gauss peaks (250—140 K)

$$h\nu = g\mu_B H_r \quad (1)$$

其中 h 为 Planck 常量, ν 为共振频率, μ_B 为 Bohr 磁子, g 为一无量纲的因子称为 g 因子, H_r 为共振时的有效磁场, 包括外加磁场 H_e 和有效内场 H_i . 在顺磁态有效内场 $H_i=0$, 在铁磁态有效内场 $H_i > 0$, 因而, 当频率固定时, 共振所需的外场增加. 由图 3 可以看出, 在 T_C 以上 ESR 积分谱的共振峰为狭窄的单峰 (Lorentz 峰), 并且随着温度的降低, 半峰宽度逐渐降低, 当 $T = 1.1T_C$ 时, 半峰宽度达到最小值. 在 Curie 温度以上 g 因子非常接近 2, 表明此时材料中磁性离子间的磁相互作用可以忽略, 材料处于顺磁态. 当温度 $T_N < T < T_C$ 时, 此时的共振峰变宽, 并且峰形变得很不对称, 这种情况下通常认为该峰是由两个或两个以上的对称峰叠加而成, 图 3 中的虚线是由两个 Gauss 峰 (一个在高场区, 另一在低场区) 拟合的结果, 可以看出, 两个 Gauss 峰可以很好的吻合实验结果. 在高场处的共振峰所对应的 g 因子接近 2, 由于在 X 频带不可能观察到反铁磁共振峰 [16], 因此, 高场区所对应的共振峰是由顺磁相的存在而产生的, 低场区的共振峰是由铁磁相产生的. 上述结果表明, 在 T_C 以下, Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO₃ 相分离成铁磁相和顺磁相. 需要指出的是, 实验结果并没有排除有第三相 (例如, 反铁磁相) 存在的可能. 当 $T < T_N$ 时, 仍然需要两个 Gauss 峰来拟合

实验数据, 低场区所对应的共振峰是由反铁磁母体中的铁磁团簇而引起的, 高场区的共振峰则显示反平行的子晶格中自旋存在倾斜 [16].

图 4 为 4 个典型温度下样品的磁化曲线可以看出, 当 $T=250$ K (低于 T_C), 施加较高外场时, 样品的磁化强度随外磁场的增加依然迅速增加, 这说明在此温度依然有较大的顺磁区域存在于铁磁母体中, 这证明了前面 ESR 的结果. 在反铁磁区, 磁化强度依然很高, 这归因于反铁磁母体中大量的铁磁团簇.

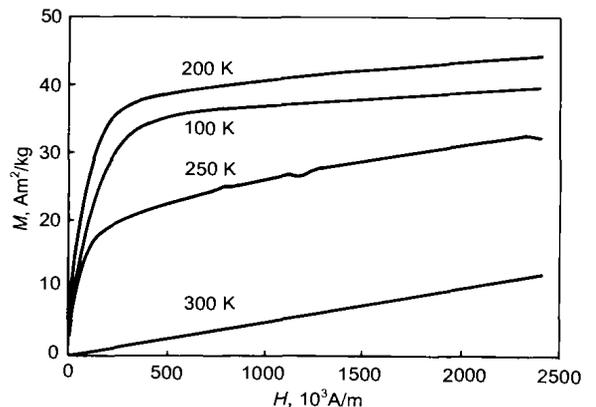


图 4 样品在不同温度下的磁化曲线

Fig.4 Magnetization versus field at various temperatures

3 结论

用 Pechini 方法成功的合成了 $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ 多晶陶瓷. $T > T_C$ 时, 该化合物表现为顺磁性; 当 $T_N < T < T_C$ 时, 顺磁相和铁磁相共存于该化合物中; $T < T_N$ 时, 仍有大量的铁磁团簇存在于反铁磁母体中.

参考文献

- [1] Dagotto E, Hotta T, Moreo A. *Phys Rep*, 2001; 344: 1
- [2] Salamon M B, Jaime M. *Rev Mod Phys*, 2001; 73: 583
- [3] von Helmolt R, Wecker J, Holzapfel B, Schultz L, Samwer K. *Phys Rev Lett*, 1993; 71: 2331
- [4] Chahara K, Ohno T, Kasai M, Kozono Y. *Appl Phys Lett*, 1993; 63: 1990
- [5] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, Fastnacht R A, Ramesh R, Chen L H. *Science*, 1994; 264: 413
- [6] Zener C. *Phys Rev*, 1951; 81: 403
- [7] Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B. *Phys Rev Lett*, 1995; 74: 5144
- [8] Millis A J, Shraiman B I, Mueller R. *Phys Rev Lett*, 1996; 77: 1990
- [9] Akimoto T, Maruyama Y, Moritomo Y, Nakamura A, Hirota K, Ohoyama K, Ohashi M. *Phys Rev B*, 1998; 57: R5594
- [10] Kajinmoto R, Yoshizawa H, Kawano H, Kuwahara H, Tokura Y, Ohoyama K, Ohashi M. *Phys Rev B*, 1999; 60: 9506
- [11] Li Z Q, Jiang E Y, Zhang D X, Hou D L, Li W C, Bai H L. *Phys Lett A*, 2001; 277: 56
- [12] Li Z Q, Jiang E Y, Liu X D, Li W R, Zhang B F, Bai H L. *J Magn Magn Mater*, 2001; 237: 143
- [13] Radaelli P G, Cox D E, Marezio M, Cheong S W. *Phys Rev B*, 1997; 55: 3015
- [14] Sun Y, Salamon M B, Tong W, Zhang Y H. *Phys Rev B*, 2002; 66: 094414
- [15] Asaka T, Anan Y, Nagai T, Tsutsumi S, Kuwahara H, Kimoto K, Tokura Y, Matsui Y. *Phys Rev Lett*, 2002; 89: 207203
- [16] Rivadulla F, Freita-Alvite M, L'opez-Quintela M A, Hueso L E, Migu'ens D R, Sande P, Rivas J. *J Appl Phys*, 2002; 91: 785