

$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 钙钛矿化合物高压合成和物性^{*}

吕玉玺, 李凤英, 靳常青

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

摘要: 采用高压高温方法合成了单相的带宽调控型 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ Mott 化合物, 对其晶体结构和磁学性质进行了研究。结果表明: $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 化合物具有立方钙钛矿晶体结构, 温度在 170 K 以上其磁性为顺磁性, 满足居里-外斯定律, 温度低于 20.7 K 发生了自旋玻璃转变。

关键词: 高压高温合成; $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$; 钙钛矿

中图分类号: 521.2

文献标识码: A

1 引 言

对于带宽调控型 Mott 化合物 SrCrO_3 , 必须采用高压高温烧结方法进行合成, SrCrO_3 具有立方钙钛矿结构, 是顺磁金属^[1-2]。 LaCrO_3 可以在常压下由标准固态化学烧结的方法制备, 它也具有钙钛矿结构, 室温下为正交结构, 温度在 540 K 以上转变为单斜结构^[3]。 LaCrO_3 在 295 K 以下具有反铁磁序, 粉末中子衍射显示, 其磁结构为 G 型反铁磁^[4]。室温下 LaCrO_3 为半导体, 可以经受高温并在高温下具有很好的导电性^[5], 因此可以作为燃料电池的连接材料和发热元件。

用 Sr 替代 La 的系列掺杂化合物 $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{CrO}_3$ 和 LaCrO_3 一样, 也可以作为燃料电池的电极材料和连接材料以及发热元件等, 而且其性能更为优异^[6]。使用常压固态化学烧结方法最多可以将 Sr 的含量提高到 0.5^[6], 对 x 在 0.05~0.25 之间的化合物研究较多^[5,7-8], Sr 的掺杂对系列化合物的物性影响很大。室温下, $x=0.05$ 的化合物为正交钙钛矿结构, $x \geq 0.15$ 的化合物为单斜钙钛矿结构, 正交结构和单斜结构则共存于 $x=0.1$ 的化合物中。直流磁化率表明: 在 Sr 的掺杂浓度不大于 0.25 的化合物中都存在一个反铁磁转变, 它们的奈尔温度随 Sr 掺杂量的增加而线性降低。在奈尔点以下, 在所有掺杂化合物中均发现了另外两个磁性转变^[7]。比如 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CrO}_3$ 在奈尔点 280 K 以下的 21 K 和 85 K 出现了两个磁性转变点。粉末中子衍射显示, 所有掺杂化合物的磁结构都为 G 型反铁磁。奈尔点以下的两个磁性转变温度都发生了自旋方向的重排^[7-8]。

常压下无法进一步提高 $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{CrO}_3$ 化合物中 Sr 的含量, 本工作利用高压高温固态化学烧结方法, 成功合成了 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$, 并对其晶体结构和磁性进行了研究。

2 实验方法

按照 $\text{SrO} : \text{La}_2\text{O}_3 : \text{CrO}_2 : \text{Cr}_2\text{O}_3 = (1.1 \times 0.7) : 0.15 : 0.7 : 0.15$ 配比的起始反应物, 在充满 Ar 的手套箱中充分混合研磨, 将得到的研磨物压成直径为 6 mm、高约 2 mm 的圆柱, 用金箔包裹后将样品组装在高压合成组件中, 然后在压力为 5.5 GPa、温度为 1000 °C 的条件下反应 60 min。将得到的样品使用稀盐酸洗涤过滤烘干后, 即得到单相的黑色粉末样品 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 。在高压高温条件下少

^{*} 收稿日期: 2011-05-05; 修回日期: 2011-05-11

作者简介: 吕玉玺(1982—), 男, 博士研究生, 主要从事高压合成与物性研究. E-mail: lvyuxi@aphy. iphy. ac. cn

量的 CrO_2 会分解成 Cr_2O_3 , 而过量的 SrO 在一定程度上可以抑制 CrO_2 的分解, 因此需要将原料 SrO 过量约 10%, 过量的 SrO 与稀盐酸反应, 生成溶于稀盐酸的 SrCl_2 , 从而可以被过滤掉。在合成过程中 SrO 和 Cr_2O_3 反应生成溶于稀盐酸的 SrCr_2O_4 杂质, 使用稀盐酸过滤时该杂质同时也被过滤掉。

反应得到的样品使用 PANalytical X'Pert PRO 材料研究衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 线, 40 kV, 40 mA) 进行 X 射线衍射分析。衍射角 2θ 的范围为 $10^\circ \sim 135^\circ$, 间隔为 0.0167° , 衍射实验所用时间为 8 min。

使用 SQUID 磁力计 (MPMS XL 量子设计) 测量 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 的直流磁化率, 样品的 $\chi(T)$ 曲线采用零场冷却 (ZFC) 和加场冷却 (FC) 两种模式进行测量, 所加磁场强度为 $\frac{1}{4\pi}$ MA/m, 测量的温度范围为 2~300 K, 测量模式为温度扫描模式。

3 结果与讨论

3.1 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 的晶体结构

图 1 为 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 的 X 射线衍射图谱, 对衍射结果采用 Rietveld 方法、使用 GSAS 软件 (General Structure Analysis System) 进行精修, 其精修结果在图 1 中给出。

室温下 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 具有和 SrCrO_3 相同的立方钙钛矿结构, 其空间群为 $Pm\bar{3}m$ (No. 221), 原子位置如下: $\text{Sr/La}(0.5, 0.5, 0.5)$, $\text{Cr}(0, 0, 0)$, $\text{O}(0.5, 0, 0)$, 晶格常数为 $a = 0.384067(2)$ nm。精修出的原子占据数 Sr 为 0.691(6), La 为 0.309(6), 与名义配比基本一致。图 2 为 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 的晶体结构示意图, 在这种结构中, 每个 Cr 离子和周围的 6 个 O 离子形成六配位八面体, 不同的八面体之间共点连接。

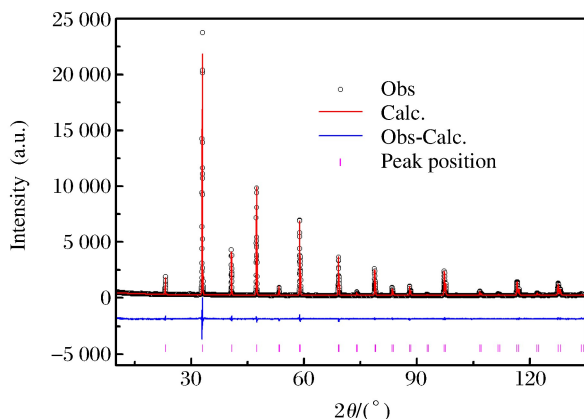


图 1 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 样品的 XRD 谱及 Rietveld 精修

Fig. 1 XRD pattern of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ and the result of Rietveld refinement

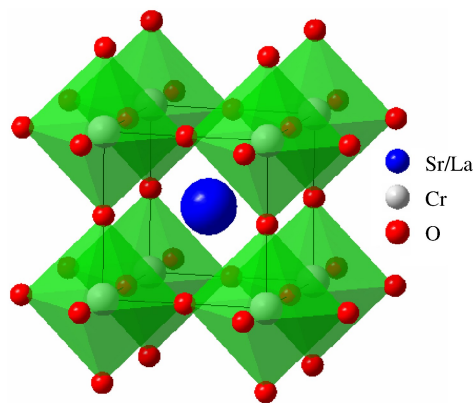


图 2 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 的晶体结构示意图

Fig. 2 Schematic view of the crystal structure of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$

3.2 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 的磁化率

图 3 是 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 的零场冷却磁化率 (ZFC) 曲线和加场冷却磁化率 (FC) 曲线, 其中插图是 ZFC 的倒数曲线和 170 K 以上 ZFC 倒数的居里-外斯拟合。

在 170 K 以上的高温部分 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 表现出顺磁性, 其磁化率的倒数可以用居里-外斯定律进行拟合, 拟合出的有效磁矩为 $\mu_{\text{eff}} = 4.12\mu_B$, 外斯常数为 $\Theta = -1016$ K。在 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 化合物中存在 Cr^{3+} 和 Cr^{4+} 两种磁性离子, 在化合物中占据的比例分别为 30% 和 70%。如果 Cr^{3+} 和 Cr^{4+} 上的自旋完全局域在离子上, 有效磁矩的理论值为 $[0.3S_1(S_1+1) + 0.7S_2(S_2+1)]^{1/2}\mu_B$, 其中 $S_1 = 3/2$, $S_2 = 1$, 则计算得到的理论值为 $3.18\mu_B$ 。实验中拟合出来的有效磁矩与理论值相比偏大, 周建十等人发现, 在 CaCrO_3 和 SrCrO_3 实验中同样出现了拟合的有效磁矩偏大的现象^[1-2], 表明材料中 Cr^{4+} 处于非完全局

域化状态。

低温下 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 的磁化曲线明显出现不可逆性的特点: ZFC 曲线和 FC 曲线在 20.7 K 以下温度时开始分离, 温度低于 20.7 K 时 ZFC 曲线和 FC 曲线分离越来越明显, ZFC 曲线在 15.0 K 时出现磁化率尖峰, 而 FC 曲线在低于 20.7 K 时随温度的降低其磁化率增大, ZFC 曲线和 FC 曲线形成典型的 λ 形状, 这是自旋玻璃的典型特征^[9]。在自旋玻璃中, ZFC 曲线和 FC 曲线开始分离的温度被称为不可逆转温度 T_{irr} , 这是自旋开始冻结的温度。ZFC 的磁化率尖峰温度被称为冻结温度 T_f , 这是自旋冻结的程度已经在宏观上有明显表现的温度。在 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 中, $T_{\text{irr}} = 20.7 \text{ K}$, $T_f = 15.0 \text{ K}$, 一般以 T_{irr} 作为自旋玻璃的转变温度, 因此温度低于 20.7 K 时, 在材料中发生了自旋玻璃转变。

在钙钛矿结构中, Cr^{3+} 离子易于形成 G 型反铁磁(在 LaCrO_3 中)^[4], Cr^{4+} 离子易于形成 C 型反铁磁(在 SrCrO_3 、 CaCrO_3 中)^[10-11], 在 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 中 Cr^{3+} 和 Cr^{4+} 的共存引起了 G 型和 C 型反铁磁相互作用的竞争, 引起了阻挫, 从而产生了自旋玻璃磁性。

$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 的磁化曲线在 160 K 发生了磁化率异常现象, 该温度下磁化率随温度的下降突然掉落, 这与一般的长程磁有序转变是不同的。160 K 发生的磁性异常很可能是由晶体结构转变引起的, 还需要进一步的验证。

4 结 论

在 5.5 GPa 的高压和 1000 °C 的高温条件下合成了 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 化合物, 并对其晶体结构、磁学性质和高压下的晶体结构进行了研究。室温下 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 化合物具有立方钙钛矿晶体结构。170 K 以上其磁性为满足居里-外斯定律的顺磁性, 拟合出的有效磁矩 $\mu_{\text{eff}} = 4.12\mu_B$, 比理论值 $3.18\mu_B$ 要大; 由于易于形成 G 型反铁磁的 Cr^{3+} 离子和易于形成 C 型反铁磁的 Cr^{4+} 离子的竞争, $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 在低于 20.7 K 时发生了自旋玻璃转变。

References:

- [1] Zhou J S, Jin C Q, Long Y W, et al. Anomalous electronic state in CaCrO_3 and SrCrO_3 [J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 96(4): 046408.
- [2] Chamberl B L. Preparation and properties of SrCrO_3 [J]. *Solid State Communications*, 1967, 5(8): 663.
- [3] Geller S, Raccach P M. Phase transitions in perovskitelike compounds of rare earths [J]. *Phys Rev B*, 1970, 2(4): 1167-1172.
- [4] Koehler W C, Wollan E O. Neutron-diffraction study of the magnetic properties of perovskite-like compounds LaBO_3 [J]. *J Phys Chem Solids*, 1957, 2(2): 100-106.
- [5] Meadower D B. Some properties of strontium-doped lanthanum chromite [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 1969, 2(9): 1225-1233.
- [6] Devi P S, Rao M S. Preparation, structure, and properties of strontium-doped lanthanum chromites: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ [J]. *J Solid State Chem*, 1992, 98(2): 237-244.

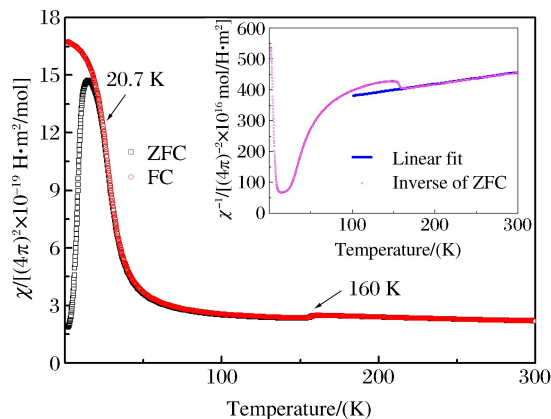


图3 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ 的磁化率曲线
(插图为 ZFC 的倒数曲线及居里-外斯拟合)

Fig. 3 The $\chi(T)$ curve (ZFC and FC)

of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$

(Inset shows the inverse of ZFC and
Curie-Weiss fitting of experimental data)

- [7] Tezuka K, Hinatsu Y, Nakamura A, et al. Magnetic and neutron diffraction study on perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ [J]. J Solid State Chem, 1998, 141: 404-410.
- [8] Tezuka K, Hinatsu Y, Oikawa K, et al. Studies on magnetic properties of $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CrO}_3$ and $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ by means of powder neutron diffraction [J]. J Phys: Condens Matter, 2000, 12(18): 4151-4160.
- [9] Nagata S, Keesom P H, Harrison H R. Low-dc-field susceptibility of cumm spin glass [J]. Phys Rev B, 1979, 19(3): 1633-1638.
- [10] Ortega-San-Martin L, Williams A J, Rodgers J, et al. Microstrain sensitivity of orbital and electronic phase separation in SrCrO_3 [J]. Phys Rev Lett, 2007, 99(25): 255701.
- [11] Komarek A C, Streltsov S V, Isobe M, et al. CaCrO_3 : An anomalous antiferromagnetic metallic oxide [J]. Phys Rev Lett, 2008, 101(16): 167204.

The High Pressure Synthesis and Properties of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$

LÜ Yu-Xi, LI Feng-Ying, JIN Chang-Qing

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

Abstract: We synthesized $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ Mott compound by using high pressure and high temperature sintering method; and studied the crystal structure and magnetic properties. It is shown that $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ adopts a cubic perovskite structure at room temperature. Above 170 K $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ is paramagnetism with the $\chi(T)$ curve being fitted by Curie-Weiss law, while a spin glass transition was found in $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$ below 20.7 K.

Key words: high pressure and high temperature synthesis; $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CrO}_3$; perovskite