

# 纳米多晶 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 磁性相变临界行为研究

Critical Behavior Near Ferromagnetic-paramagnetic Phase

Transition in Nano-polycrystalline  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

席力, 乔文, 李明杰, 葛世慧

(兰州大学 磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

XI Li, QIAO Wen, LI Ming-jie, GE Shi-hui

(Key Lab for Magnetism and Magnetic Materials of

Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**摘要:** 用溶胶-凝胶方法制备了纳米多晶  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  样品。测量了不同温度下烧结的样品的零场冷却交流磁化率与温度和直流磁场的依赖关系。通过对铁磁-顺磁转变点附近临界峰的分析, 得到 973K 烧结的多晶样品居里温度为  $312.1\text{K} \pm 0.2\text{K}$ , 临界指数为:  $\delta = 3.040$ ,  $\gamma = 1.007$ ,  $\beta = 0.493$ ; 1173K 烧结的多晶样品居里温度为  $331.7\text{K} \pm 0.1\text{K}$ , 临界指数分别为:  $\delta = 2.950$ ,  $\gamma = 0.993$ ,  $\beta = 0.508$ 。两组数据均与平均场理论预言结果一致, 表明纳米多晶  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  样品在磁性相变点附近存在长程相互作用。

**关键词:** 纳米多晶  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ; 交流磁化率; 临界指数

中图分类号: O482.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0072-04

**Abstract:** Nano-polycrystalline  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  samples were fabricated by Sol-Gel method at different sintered temperatures. Field and temperature-dependent AC susceptibility has been measured in these samples. The critical peak values near their ferromagnetic-paramagnetic phase transition temperatures reveal that the curie temperature  $T_c = 312.1\text{K} \pm 0.2\text{K}$  and the critical exponents  $\delta = 3.040$ ,  $\gamma = 1.007$ ,  $\beta = 0.493$  for the 973K sintered sample;  $T_c = 331.7\text{K} \pm 0.1\text{K}$ ,  $\delta = 2.950$ ,  $\gamma = 0.993$  and  $\beta = 0.508$  for the 1173K sintered sample, respectively. These results consist with the mean-field theory, indicating that a long-range interaction in these materials.

**Key words:** nano-polycrystalline  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ; AC susceptibility; critical exponent

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) 是钙钛矿结构的锰氧化物, 研究表明在强磁场下, 金属-绝缘体转变点附近存在特大的磁电阻效应——庞磁电阻效应 (CMR), 该转变点往往和该类材料的铁磁-顺磁转变点温度 ( $T_c$ ) 相一致<sup>[1-3]</sup>。因此研究铁磁-顺磁相变点附近的临界行为可更好的理解金属-绝缘体转变 (Metal-insulator transition) 和 CMR 的机理。目前该类材料的结构、磁性及输运性质已被广泛研究<sup>[4]</sup>, 普遍认为该类材料中金属-绝缘体转变和 CMR 效应是由  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  离子的双交换相互作用和 Jahn-Teller 效应导致的<sup>[5-7]</sup>。

双交换相互作用预言相邻的  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  离子磁矩间存在如下的交换耦合:  $J_{ij} \sim J_0 \cos(\theta_j/2) S_i S_j$ , 表明磁性离子之间为短程相互作用。然而从不同的锰氧化物系统中得到的临界指数  $\beta$  却不一致。Morish<sup>[8]</sup> 在  $\text{La}_{0.65}\text{Pb}_{0.44}\text{MnO}_3$  中发现  $\beta$  约为 0.495, Lofland<sup>[9]</sup> 等人在  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  中发现的  $\beta$  约为 0.45, 与 Mohan<sup>[10]</sup> 等人在  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  中发现的  $\beta$

约为 0.5 非常相近, 他们得到的  $\beta$  值都与平均场理论得到的结果 ( $\gamma = 1$ ,  $\beta = 0.5$ ,  $\delta = 3$ ) 一致。但是 Ghosh<sup>[11]</sup> 等人在  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  单晶样品中发现其  $T_c = 355\text{K}$ ,  $\gamma = 1.22$ ,  $\beta = 0.37$ ,  $\delta = 4.25$ , 其中  $\beta$  值与描述短程相互作用、各向同性的三维海森堡模型的预言结果 ( $\gamma = 1.386$ ,  $\beta = 0.365$ ,  $\delta = 4.80$ ) 较一致。以上结果表明, 在锰氧化物的相变点附近相互作用的类型还需进一步研究。本工作通过多晶 LSMO 样品在磁性相变点附近序参量 ( $M$ ,  $\chi$ ) 的变化来求解临界指数, 并与平均场模型和三维海森堡模型相比较, 以此确定 LSMO 内相变点附近的相互作用类型, 为研究临界行为提供了一个更直接的方法<sup>[12, 13]</sup>。

## 1 实验过程

用溶胶-凝胶法 (Sol-Gel) 制备了多晶 LSMO 块体样品。首先, 把  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot$

$6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  按 0.7 : 0.3 : 1.0 的摩尔比溶解于去离子水中, 同时将一定量的聚乙烯醇 (PVA) 加入去离子水中并加热到 60~80℃, 使其完全溶解, 然后加入上述硝酸盐溶液, 搅拌 1h 得到溶胶体, 将该溶胶体干燥脱水后得到凝胶体。将凝胶体在 520K 下分解, 并在 800K 下在空气中预烧结。得到的预烧产物在 250MPa 的压力下压成块, 最后在不同的温度下空气中烧结得到所需样品。X 射线衍射 (Cu/K $\alpha$ ) 测量结果表明: 不同烧结温度下的样品均为立方结构, 晶格常数约为 0.388nm 的单相样品。用 PPMS 6000 型量子磁强计测量了不同温度和外加直流磁场下的零场冷却交流磁化率曲线, 其中交流磁场幅度为 30mOe, 频率为 2.4kHz。

## 2 结果与讨论

图 1 给出了 973K 烧结的多晶样品的零场冷却 (Zero-field-cooled, ZFC) 交流磁化率的实部  $\chi'$  随温度和外加直流磁场的变化关系曲线。由图 1 可以看出直流磁场为零的 ZFC 曲线, 其交流磁化率随着温度的升高而升高, 在接近  $T_c$  (约 320K) 的地方存在一峰值, 然后随着温度的升高逐渐降低, 该峰为霍普金森峰, 不是真正的临界峰<sup>[14]</sup>。随着外加直流磁场的升高, 霍普金森峰减弱,  $\chi'$  的值逐渐降低, 这是由于随着外加直流磁场的增强, 磁矩逐渐都沿外场方向一致取向, 并且被固定在该磁场方向上, 因此其交流响应特性就减弱了, 导致了  $\chi'$  的降低。随着外加磁场的增强, 磁性系统的巴克豪森跳跃进一步受到外界磁场的抑制, 这样在相变点附近可以看到  $\chi'$  出现一个峰值, 就是所谓的临界峰, 如图 2 所示。

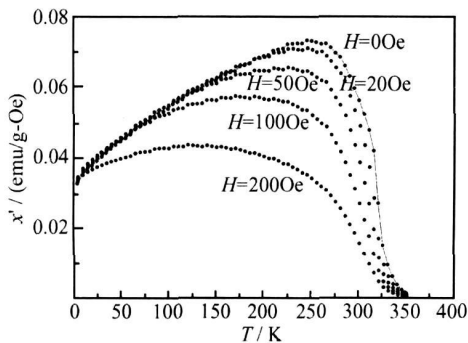


图 1 973K 烧结的多晶 LSMO 在不同外加直流磁场 (0~2000e) 下的 ZFC 磁化率曲线

Fig. 1 The zero-field-cooled (ZFC) ac susceptibility plotted against temperature in various static applied fields increasing from 0 to 2000e of the polycrystalline LSMO sintered at 973K

由图 2 可以看出, 在居里温度  $T_c$  附近存在一个临

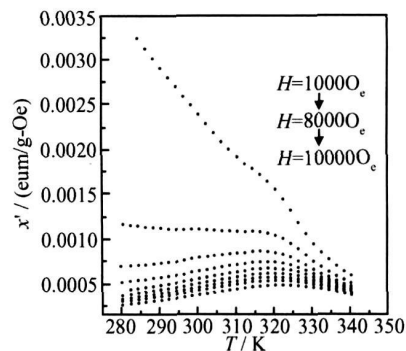


图 2 973K 烧结的多晶 LSMO 在不同外加直流磁场 (1000~100000e) 下的 ZFC 磁化率曲线

Fig. 2 The zero-field-cooled (ZFC) AC susceptibility plotted against temperature in various static applied fields increasing from 1000 to 100000e

界峰, 而且临界峰随着外加磁场的增强越来越明显。取该峰值所对应的温度为  $T_m$ , 相应的交流磁化率为  $\chi'_m$ , 随着磁场的增强  $T_m$  逐渐向高温方向移动, 而  $\chi'_m$  逐渐降低。通过分析此临界峰处的交流磁化率与其对应的温度及外加磁场的关系, 可以得到相变点各个临界指数, 并且可以精确的求得  $T_c$  值<sup>[12, 13]</sup>。

定义无量纲变量  $t = (T - T_c)/T_c$ ,  $h = g\mu_B H / k_B T$  (变量  $H$  为样品所感受到的真实内场,  $H_i = H - NM$ , 其中  $H$  为外加磁场,  $N$  为退磁因子,  $M$  为样品在场  $H$  下的磁化强度), 假设自由能的函数形式  $G(t, h)$  只随  $t, h$  而变化。根据标度理论<sup>[15]</sup> 可以得到磁性状态方程:

$$M(h, t) = t^\beta F\left(\frac{h}{t^{1/\beta}}\right) \quad h \rightarrow 0, t \rightarrow 0 \quad (1)$$

将磁性状态方程对磁场求导数, 得到如下的表达式:

$$\chi'(h, t) = \frac{\partial m}{\partial h} = t^{-\gamma} G\left(\frac{h}{t^{1/\beta}}\right) \quad (2)$$

$$\chi'(h, t) = h^{-\gamma/(1+\beta)} \left(\frac{h}{t^{1/\beta}}\right)^{\gamma/(1+\beta)} G\left(\frac{h}{t^{1/\beta}}\right) \quad (3)$$

利用威多姆定律 (Widom equality),

$$\chi'(h, t) = h^{\frac{1}{\beta}-1} \left(\frac{h}{t^{1/\beta}}\right)^{\gamma/(1+\beta)} G\left(\frac{h}{t^{1/\beta}}\right) \quad (4)$$

若  $Z = \frac{h}{t^{1/\beta}}$ ,  $H(Z) = Z^{\gamma/(1+\beta)} G(Z)$ , 则

$$\chi'(h, t) = h^{\frac{1}{\beta}-1} H(Z) \quad (5)$$

标量函数  $H(Z)$  是  $Z$  的通用函数, 若峰值处约化温度为  $t_m = (T_m - T_c)/T_c$ , 那么

$$\frac{h}{t^{1/\beta}} = Z_m \quad (Z_m \text{ 为常数}) \quad (6)$$

将 (6) 式代入 (5) 式, 由于  $Z_m$  为常数,  $H(Z_m)$  也为

常数, 得:

$$\chi_m(h, t_m) = h^{\frac{1}{\delta}-1} H(Z_m) \propto h^{\frac{1}{\delta}-1} \quad (7)$$

在对数坐标系里, 利用  $\chi_m(h, t_m)$  与磁场  $H_i$  ( $\propto h$ ) 成直线关系, 斜率为  $1/\delta-1$ , 可以直接得出  $\delta$ 。

由(6)式得:

$$t_m = (T_m - T_c)/T_c \propto H_i^{1/(\gamma+\beta)} \quad (8)$$

从  $T_m - H_i^{1/(\gamma+\beta)}$  坐标图中,  $H_i = 0$  处可以得到  $T_c$ 。 $T_c$  确定以后, 从对数坐标系  $t_m - H_i$  可以估计出  $\gamma + \beta$  的值。

由(2)和(6)式, 得:

$$\chi_m(h, t_m) = t_m^{-\gamma} G(Z_m) \propto t_m^{-\gamma} \quad (9)$$

从对数坐标系  $\chi_m - t_m$  图中可以得到  $\gamma$  的值。因此, 三个临界指数均可以直接从临界峰信息获得。

根据(7)式, 在对数坐标系中以  $\chi_m(T_m, H_i)$  和对应的  $H_i$  做图, 得到图 3。根据直线的斜率求得临界指数  $\delta$  约为 3.040。由此可以看出,  $\delta$  值的确定与  $T_c$  的值无关, 但是要根据(8), (9)式得到临界指数  $\gamma, \beta$ , 需要先确定  $T_c$  的大小。

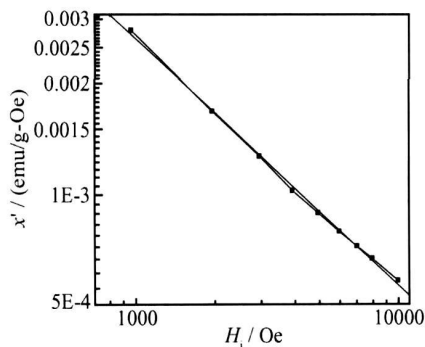


图 3 在对数坐标系下各个临界峰处交流磁化率  $\chi_m$  与相应内场  $H_i$  的关系曲线

Fig. 3 Double logarithmic plots of the peak susceptibility  $\chi_m$  (taken from fig. 2) against the internal field  $H_i$

$T_c$  值可以用如下的方法确定。由于前面得到的  $\delta$  值与平均场理论得到的临界指数  $\delta$  的值相近, 因此这里采用平均场模型拟合。由平均场理论得到  $1/(\delta + \beta) = 0.667$ , 因此以  $H_i^{0.667}$  为横坐标, 以  $T_m$  为纵坐标做图, 如图 4 所示, 可以看出  $T_m$  与  $H_i^{0.667}$  为线性关系。将直线外推到  $H_i$  等于零的点, 得到居里温度。图 5 为 973K 烧结的 LSMO 样品不同内场  $H_i$  及  $\chi_m$  与相应临界峰处约化温度  $t_m$  的关系曲线图。根据(8)式, 对数坐标系中  $t_m$  与  $H_i$  为线性关系, 拟合该直线, 如果该直线的斜率不等于 0.667, 则调整已经得到的  $T_c$  值, 使得到的该直线的斜率为 0.667。由此精确的得到 973K 烧结的 LSMO 的居里温度为  $312.1\text{K} \pm 0.2\text{K}$ 。

由(9)式, 在对数坐标系中以  $\chi_m - t_m$  作图, 如图

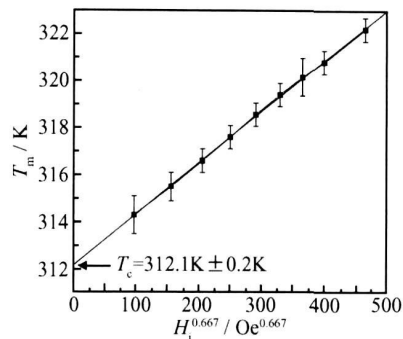


图 4 973K 烧结的多晶 LSMO 临界峰温度  $T_m$  和内场  $H_i^{0.667}$  的关系曲线

Fig. 4 The peak temperature  $T_m$  (taken from fig. 2) plotted against  $H_i^{0.667}$

5b 所示, 可以看出测量的实验点均近似在一条直线上, 说明了  $T_c$  值选取的正确性。由此可以得到临界指数  $\gamma$  约为 1.007。再由前面得到的  $1/(\gamma + \beta) = 0.667$ , 可以计算出  $\beta$  约为 0.493。

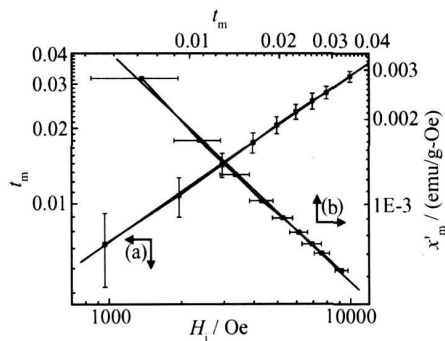


图 5 在对数坐标系下: (a) 临界峰处约化温度  $t_m$  与内场  $H_i$  之间的关系曲线; (b) 临界峰处交流磁化率  $\chi_m$  与约化温度  $t_m$  之间的关系曲线

Fig. 5 Double logarithmic plots of both (a) the reduced peak temperature  $t_m$  against internal field  $H_i$ ; and (b) the peak susceptibility  $\chi_m$  against reduced peak temperature  $t_m$

根据威多姆定律临界指数之间有如下关系:  $\gamma = \beta (\delta - 1) = 1.005$ , 计算得到的  $\beta$  值与实验值 1.007 非常接近, 说明实验得到的临界指数满足相变中临界指数的普遍规律—威多姆定律。

另外用上述同样的方法分析了 1173K 制备的多晶 LSMO 的临界指数, 由临界指数分析得到 1173K 烧结的多晶 LSMO 的居里温度为  $331.7\text{K} \pm 0.1\text{K}$ , 与直流磁性分析得到的结果较一致。得到的临界指数分别为:  $\delta = 2.950$ ,  $\gamma = 0.993$ ,  $\beta = 0.508$ 。它们满足威多姆定律, 并且与平均场的理论预言一致。

本工作得到的临界指数与 Mohan<sup>[10]</sup> 等人在多晶  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  中得到的结果较一致, 它们都与平均

场模型的理论结果非常接近,表明在多晶 LSMO 中,其相变点附近存在长程相互作用。这与 Ghosh<sup>[11]</sup> 等人在单晶样品中得到的结果不同。

### 3 结论

通过对纳米多晶  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  零场冷却交流磁化率曲线在磁性相变点附近临界峰的分析,得到交流磁化率峰值  $\chi'_m$  与其对应的温度  $t_m$  及内场  $H_i$  的变化关系,将实验值在对数坐标系里作图拟合,直接得到了相变点的各个临界指数,而且  $\delta$  值的确定与居里温度  $T_c$  无关。根据以上分析得到 973 K 烧结的多晶样品居里温度为  $312.1\text{ K} \pm 0.2\text{ K}$ , 临界指数  $\delta = 3.040$ ,  $\gamma = 1.007$ ,  $\beta = 0.493$ ; 1173 K 烧结的多晶样品居里温度为  $331.7\text{ K} \pm 0.1\text{ K}$ , 临界指数分别为:  $\delta = 2.950$ ,  $\gamma = 0.993$ ,  $\beta = 0.508$ 。两组数据均满足威多姆定律,并且与平均场的理论预言一致。

#### 参考文献

[1] HELMOLT R VON, WECKER J, HOLZAPFEL B, et al. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_x$  ferromagnetic films[J]. Phys Rev Lett, 1993, 71: 2331– 2333.

[2] JIN S, TIEFEL T H, MCCORMACK M, et al. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films[J]. Science, 1994, 264: 413– 415.

[3] URUSHIBARA A, MORITOMO Y, ARIMA T, et al. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [J]. Phys Rev B, 1995, 51: 14103– 14109.

[4] RAMIREZ A P. Colossal magnetoresistance[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1997, 9: 8171– 8199.

[5] ZENER C. Interaction between the  $d$ -shells in the transition metals. II Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure[J]. Phys Rev, 1951, 82: 403– 405.

[6] MILLIS A J, LITTLEWOOD P B, SHRAIMAN B I. Double exchange alone does not explain the resistivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [J]. Phys Rev Lett, 1995, 74: 5144– 5147.

[7] MILLIS A J. Cooperative Jahn-Teller effect and electron-phonon coupling in  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ [J]. Phys Rev B, 1996, 53: 8434– 8441.

[8] MORRISH A H. International conference on ferrites[C]. Baltimore: University Park Press, 1970.

[9] LOFLAND S E, RAY V, KIM P H, et al. Magnetic phase transition in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ : microwave absorption studies[J]. Phys Rev B, 1997, 55: 2749– 2751.

[10] MOHAN CH V, SEEGER M, KRONMULLER H, et al. Critical behaviour near the ferromagnetic-paramagnetic phase transition in  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1998, 183: 348– 355.

[11] GHOSH K, LOBB C J, GREENE R L. Critical phenomena in the double-exchange ferromagnet  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [J]. Phys Rev Lett, 1998, 81: 4740– 4743.

[12] WILLIAMS G. Critical behaviour of some perovskites and pyrochlores: what's unusual and what's not[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 326: 36– 46.

[13] LI W, KUNKEL H P, ZHOU X Z, et al. Critical behavior of the field-dependent susceptibility in single crystal  $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ [J]. Phys Rev B, 2007, 75: 012406– 1– 012406– 3.

[14] CHIKAZUMI S. Physics of Ferromagnetism [M]. Oxford: Clarendon Press, 1997.

[15] STANLEY H E. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena[M]. Oxford: Clarendon Press, 1971.

基金项目: 加拿大国际开发署资助(CIDA); 国家自然科学基金资助项目(NSFC50701021)

收稿日期: 2008-06-28; 修订日期: 2008-08-30

作者简介: 席力(1973—), 男, 副教授, 博士, 主要从事磁电子学和磁性材料方面的研究. 联系地址: 兰州大学磁学系与磁性材料教育部重点实验室(730000)。E-mail: xili@lzu.edu.cn

(上接第 71 页)

[8] 王超群, 王宁, 任小华, 等.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  电极材料微结构特征的分析方法[J]. 有色金属, 1999, 51(3): 79– 82.

[9] 杨长春, 陈鹏磊. 电池用  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  及其电化学行为研究现状[J]. 电源技术, 1999, 23(1): 37– 42.

[10] 杨书廷, 陈改荣, 尹艳红, 等. 掺杂稀土元素对  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  晶格的影响[J]. 电源技术, 2002, 26(4): 278– 280.

[11] 钟胜奎, 刘长久, 姜吉琼. Co, Sr 复合掺杂  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  纳米粒子的制备及性能[J]. 桂林工学院学报, 2007, 27(1): 111– 114.

[12] 余丹梅, 陈昌国, 周上棋. 机械研磨对氢氧化镍结构和电化学

性能的影响[J]. 电池, 2003, 33(4): 215– 217.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20563001); 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科能 05112001-2 A1)

收稿日期: 2008-06-25; 修订日期: 2008-08-21

作者简介: 刘长久(1948—), 男, 教授, 研究方向为能源新材料, 联系地址: 广西桂林市建干路 12 号桂林工学院材料与化学工程系(541004)。E-mail: Liu chj\_1229@163.com