文章编号：1000-5773(2012)02-0185-04

$La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 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 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ Mott 化合物，对其晶体结构和磁学性质进行了研究。结果表明：$La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 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；$La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$；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 $Sr_xLa_{1-x}CrO_3$ 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[5]。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，$x\geqslant 0.15$ 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 $La_{0.95}Sr_{0.05}CrO_3$ 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新排布[7-8]。

常压下无法进一步提高 $Sr_xLa_{1-x}CrO_3$ 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 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$，并对其晶体结构和磁性进行了研究。

2　实验方法

按照 $SrO:La_2O_3:CrO_2:Cr_2O_3=(1.1\times 0.7):0.15:0.7:0.15$ 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装件中，然后在压力为 5.5 GPa、温度为 1 000 ℃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 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$。在高压高温条件下少量的 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

* **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

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(Cu K_α线，40 kV，40 mA)进行 X 射线衍射分析。衍射角 2θ 的范围为 10°～135°，间隔为 0.016 7°，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 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 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 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 的晶体结构

图 1 为 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 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 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 具有和 $SrCrO_3$ 相同的立方钙钛矿结构，其空间群为 $Pm\text{-}3m$(No. 221)，原子位置如下：Sr/La(0.5，0.5，0.5)，Cr(0，0，0)，O(0.5，0，0)，晶格常数为 $a=0.384\,067(2)$ 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 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 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。

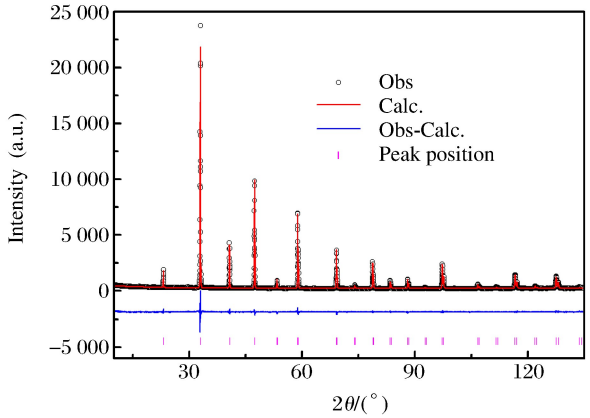


图 1 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 样品的 XRD 谱及 Rietveld 精修

Fig. 1 XRD pattern of $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ and the result of Rietveld refinement

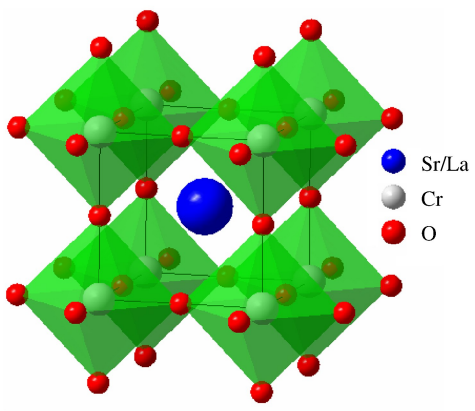


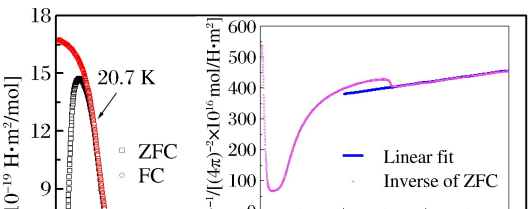
图 2 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 的晶体结构示意图

Fig. 2 Schematic view of the crystal structure of $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$

3.2 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 的磁化率

图 3 是 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 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 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 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 $\mu_{eff}=4.12\mu_B$，外斯常数为 $\Theta=-1016$ K。在 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 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 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 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 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 中,$T_{irr}=20.7$ K,$T_f=15.0$ 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 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 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。

$La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 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 1 000 ℃的高温条件下合成了 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 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 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 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 $\mu_{eff}=4.12\mu_B$,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,$La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ 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, Raccah 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] Meadowcr 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: $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ [J]. J Solid State Chem, 1992, 98(2): 237-244.

[7] Tezuka K, Hinatsu Y, Nakamura A, et al. Magnetic and neutron diffraction study on perovskites $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ [J]. J Solid State Chem, 1998, 141: 404-410.

[8] Tezuka K, Hinatsu Y, Oikawa K, et al. Studies on magnetic properties of $La_{0.95}Sr_{0.05}CrO_3$ and $La_{0.85}Sr_{0.15}CrO_3$ by means of powder neutron diffraction [J]. J Phys: Conden Matter, 2000, 12(18): 4151-4160.

[9] Nagata S, Keesom P H, Harrison H R. Low-dc-field susceptibility of cumn 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 $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$

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

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

Abstract: We synthesized $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ Mott compound by using high pressure and high temperature sintering method; and studied the crystal structure and magnetic properties. It is shown that $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ adopts a cubic perovskite structure at room temperature. Above 170 K $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ is paramagnetism with the $\chi(T)$ curve being fitted by Curie-Weiss law, while a spin glass transition was found in $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$ below 20.7 K.

Key words: high pressure and high temperature synthesis; $La_{0.3}Sr_{0.7}CrO_3$; perovskite