

# 钙钛矿 Mn 基氧化物的电子顺磁共振 行为的实验研究\*

姜 勇 李 广 曾祥勇 杨应平 袁松柳

(华中科技大学物理系, 武汉 430074)

金嗣昭

(中国科学技术大学结构分析中心, 合肥 230026)

(1999 年 8 月 15 日收到, 2000 年 3 月 13 日收到修改稿)

借助电子顺磁共振技术, 对  $Mn^{3+}/Mn^{4+} = 2:1$  和  $1:1$  的两个典型体系在居里温度  $T_C$  以上温区的顺磁行为进行了实验研究. 实验表明, 存在一特征温度  $T_{min}$ , 通过该温度将  $T_C$  以上的磁行为分成两个明显可区分的温区: 在  $T_{min}$  以上, 共振谱由一对称的单线构成, Lande 因子  $g$  值与温度无关且接近自由电子的值 ( $\sim 2.0023$ ), 线宽随温度呈线性变化等; 而在  $T_{min}$  以下, 共振谱明显畸变, 如不对称的谱型、不寻常的与温度有关的  $g$  值以及随温度反常变化的线宽等. 这些结果意味着, 完全的顺磁性只出现在  $T > T_{min}$  温区, 而在  $T_C < T < T_{min}$  温区, 因磁不均匀性而导致顺磁行为的反常. 文中基于交换变窄的自旋-自旋相互作用和自旋晶格弛豫机理, 对  $T_{min}$  以上温区线宽的起因也进行了讨论.

关键词: 稀土锰氧化物, 电子顺磁共振, 交换变窄, 自旋-自旋相互作用, 自旋-晶格相互作用

PACC: 7630, 7650

## 1 引 言

近几年来, 钙钛矿锰氧化物  $Ln_{1-x}A_xMnO_3$  (其中  $Ln$  为稀土元素,  $A$  为碱土金属元素) 由于其中所表现出的超大磁电阻效应而引起了人们广泛地研究兴趣. 在具有各种各样组分的锰氧化物中, 研究重点普遍集中在两种化合物上, 即  $Ln_{2/3}A_{1/3}MnO_3$  和  $Ln_{1/2}A_{1/2}MnO_3$ . 前者对应于  $Mn^{3+}/Mn^{4+} = 2:1$ , 而后者对应于  $Mn^{3+}/Mn^{4+} = 1:1$  的情况. 这两类化合物无论在输运行为和磁行为上都有很大的不同. 对第一类化合物, 研究表明<sup>[1]</sup>, 当  $A$  位平均离子尺寸超过  $0.118 \text{ nm}$  时, 系统随温度的变化表现出顺磁性半导体到铁磁性金属的相变; 而对第二类化合物, 相变现象更是复杂得多. 到目前为止, 已确认的相变至少有顺磁性半导体-铁磁性金属以及铁磁性金属-反铁磁性绝缘体两种<sup>[2]</sup>. 传统关于这类系统中的磁和电输运行为的解释是基于五十年代初由 Zener 提出的双交换模型<sup>[3]</sup>, 该模型能定性解释在这类氧化物

中观察到的顺磁到铁磁的相变、半导体到金属的转变以及在转变温度附近所表现出的超大磁电阻效应. 但越来越多的研究表明, 这一模型不足以定量阐明所观察到的实验现象, 特别是关于转变温度附近的磁电阻效应模型预言和实验相差几个量级<sup>[4]</sup>. 为了揭示 CMR 效应的真正物理本质, 研究  $T_C$  温度以上的顺磁行为是完全必要的. 本文借助于对磁非常敏感的电子顺磁共振技术, 选择  $Mn^{3+}/Mn^{4+} = 2:1$  和  $1:1$  的两个典型体系 ( $La_{0.85}Y_{0.15}$ )<sub>2/3</sub> $Ca_{1/3}MnO_3$  和  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  为研究对象, 从实验上研究了锰氧化物系统在较宽温度范围内的顺磁行为.

## 2 实验与结果

多晶 ( $La_{0.85}Y_{0.15}$ )<sub>2/3</sub> $Ca_{1/3}MnO_3$  和  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  块状样品用常规的固态反应法制备而成,  $X$  射线衍射分析表明两种样品均为单相立方钙钛矿结构. 样品的电子顺磁共振实验是在配有低温装置的 Bruker (ER-200D) 顺磁共振仪上进行. 实验中采用

\*教育部跨世纪优秀人才基金资助的课题.

的微波频率为 9.46 GHz, 功率为 20 mW. 实验温度从高温到低温, 当温度达到所需要的温度时, 保持该温度不变, 控温精度为  $\pm 0.1$  K, 然后在扫场过程中进行 ESR 谱测量. 磁场扫描范围为 0—6000 Oe, 扫描速率为 30 Oe/s. 实验给出的是一次微分信号.

样品在零场下电阻与温度关系的测量结果与文献报道<sup>[5,6]</sup>相一致. 对于  $(La_{0.85}Y_{0.15})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  样品, 随温度的降低, 在  $T_C \sim 125$  K 附近发生半导体—金属转变, 而  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  样品则表现出与  $Ln_{2/3}A_{1/3}MnO_3$  系统完全不同的物理行为: 随温度

的降低, 首先在  $T_C \sim 220$  K 附近发生半导体—金属转变, 继而在  $T_{CO} \sim 150$  K 左右电阻呈大幅度增加的趋势, 表现出电荷有序化 (Charge-Ordering).

测试了  $(La_{0.85}Y_{0.15})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  样品在 140 K—435 K 温度范围内及  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  样品在 200 K—435 K 温度范围内的电子顺磁共振波谱, 分别如图 1、2 所示 (两图中的 ESR 微分信号强度都做了归一化处理). 可见, 对于前者, 我们的实验基本上覆盖了从  $T_C$  到  $3.5 T_C$  的温度范围; 而对于后者, 实验则基本上覆盖了从  $T_C$  到  $2 T_C$  这一温度范围.

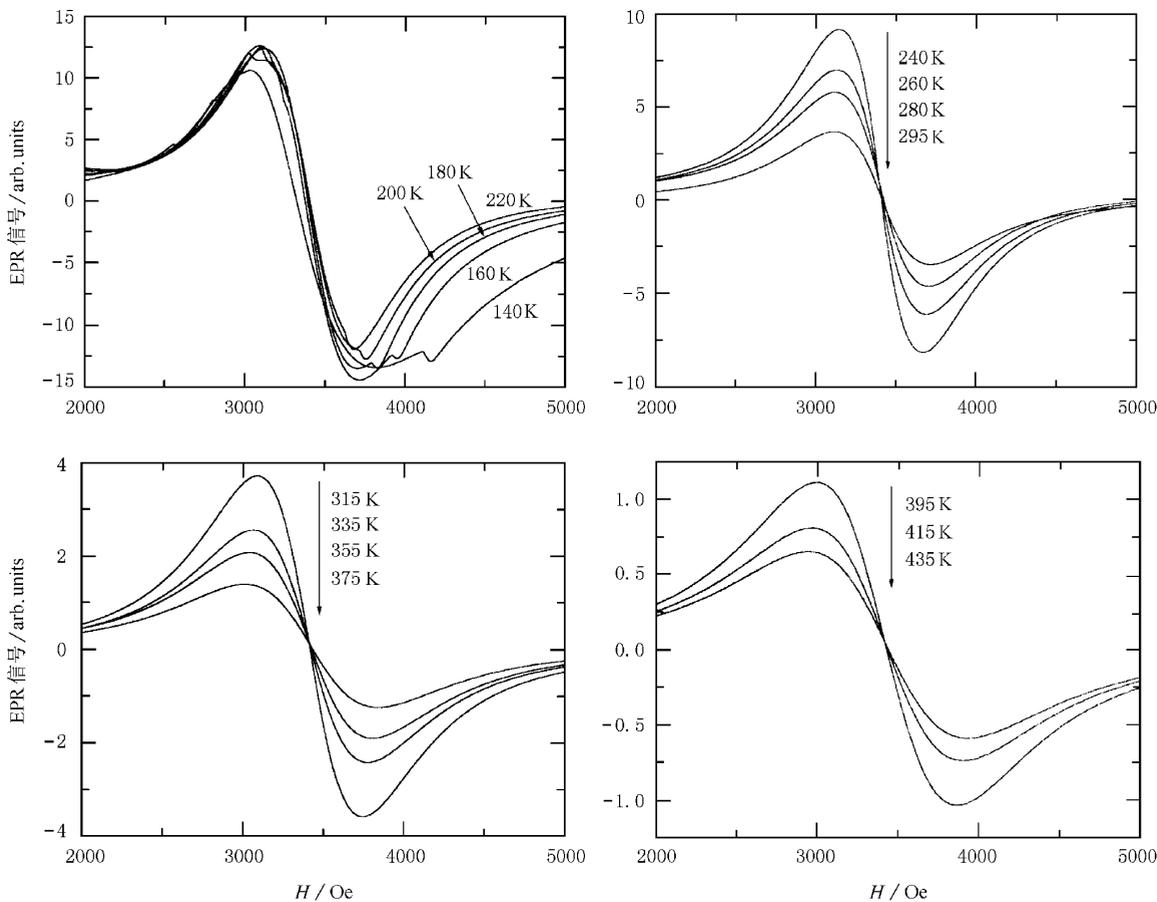


图 1  $(La_{0.85}Y_{0.15})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  体系不同温度下的 EPR 谱

### 3 分析与讨论

由图 1、2 可以看出, 对于所研究的两种样品, 高温区 ESR 信号都是具有非常高对称性的单一谱线. 按照 ESR 理论, ESR 谱型一般有两种形式, Lorentzian 型和 Gaussian 型. 这两种线型的一次微分信号方程分别为

$$\text{Lorentzian 型: } Y' = -Y_{\max} \frac{2\Gamma^2(H - H_r)}{[\Gamma^2 + (H - H_r)^2]^2},$$

$$\text{其中 } 2Y_{\max} = \frac{3\sqrt{3}}{4\pi\Gamma^2} \Delta H = \frac{2}{\sqrt{3}}\Gamma;$$

$$\text{Gaussian 型: } Y' = \frac{2\ln 2(H - H_r)}{\Gamma^2} \cdot \exp\left[\frac{(-\ln 2)(H - H_r)^2}{\Gamma^2}\right],$$

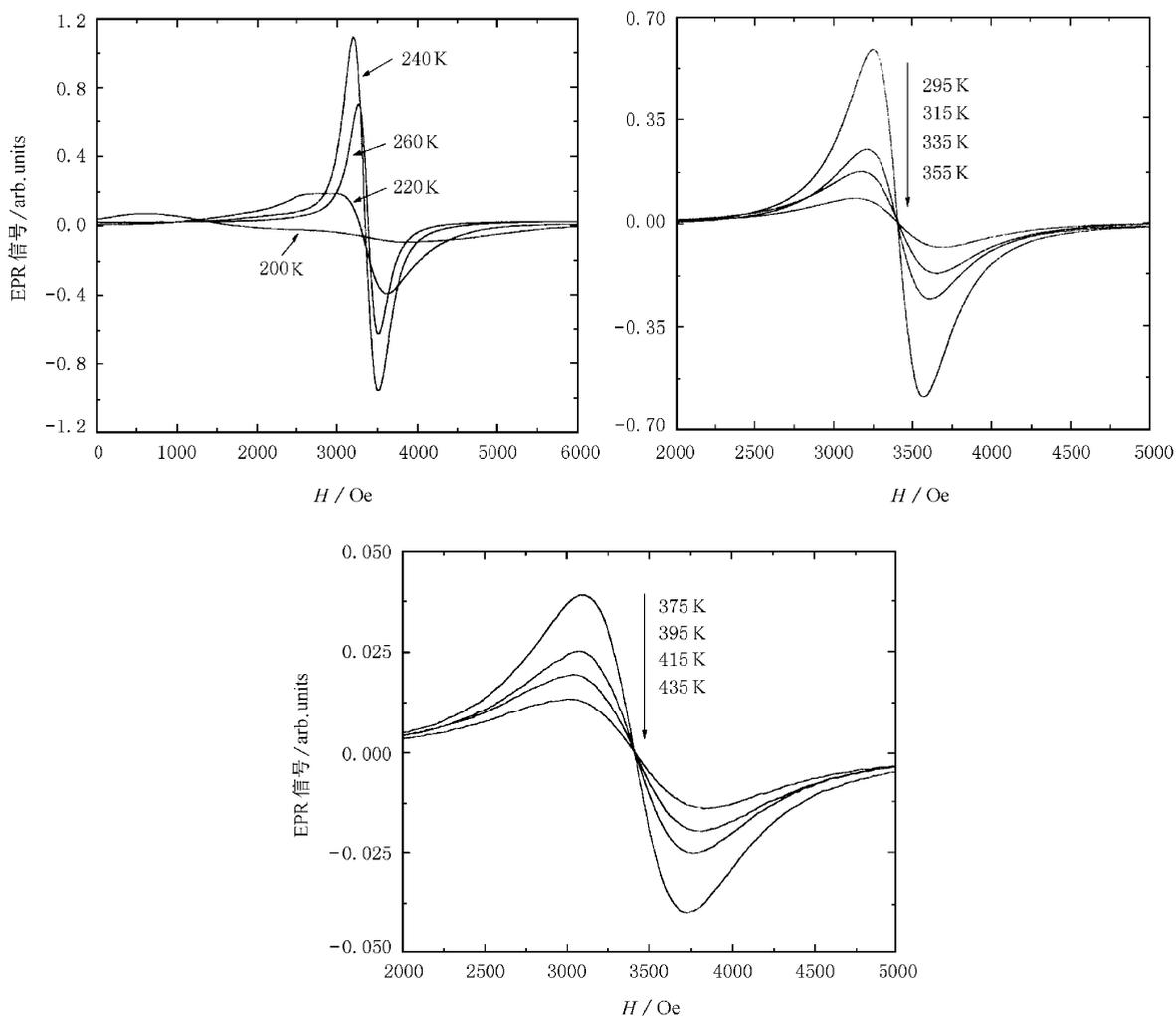


图 2  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  在不同温度下的 ESR 谱

其中  $2Y_{\max} = 2\left(\frac{2}{\pi e}\right)^{1/2} \frac{\ln 2}{\Gamma^2} \Delta H = \left(\frac{2}{\ln 2}\right)^{1/2} \Gamma$ .

其中  $Y_{\max}$  为峰—峰幅度,  $\Gamma$  为半高处的半宽度,  $\Delta H$  为峰—峰宽度,  $H_r$  为共振场. 作为例子, 我们分别用 Lorentzian 型和 Gaussian 型这两种线型来拟合  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  样品在 295 K 时的 ESR 数据, 结果如图 3 所示. 可见用 Lorentzian 型能给实验数据以很好的拟合. 用同样的方法拟合  $(\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  样品的高温下 ESR 数据可以得出相似的结论, 即高温下两种样品的 ESR 谱线均为 Lorentzian 型.

由图 2 还可以看出, 两种样品高温下 ESR 谱的共振场基本保持不变, 均为 3410 Oe 左右. 根据公式  $h\nu = g\mu_B H$  (其中  $h$  为普朗克常数,  $\nu$  为微波频率,  $g$  为朗德因子,  $\mu_B$  为玻尔磁子,  $H$  为外加磁场), 可以简单地算出样品在高温段的朗德因子为 1.98, 这个

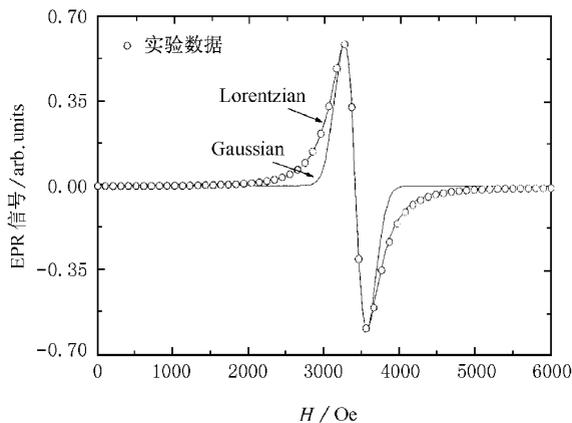


图 3  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  在 295 K 时的 ESR 波谱线型拟合结果

值非常接近于自由电子的朗德因子  $g_e$  的值 ( $\sim 2.0023$ ).

当测量温度降低到某一温度  $T_{\min}$  以下时,样品的 ESR 信号发生明显的反常,这种反常主要体现在四个方面:1) 谱线表现出明显的不对称;2) 共振场随温度的降低向低场方向移动,或朗德因子  $g$  随温度的降低而增加;3) 微分信号强度随温度的降低而变弱;4) 随温度的降低,共振线宽大幅度升高.当温度接近  $T_C$  时,由于样品内部强烈的铁磁性耦合导致了顺磁信号的严重变形,此时,ESR 测量已经毫无意义.对于  $(La_{0.85}Y_{0.15})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  系统和  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  系统, $T_{\min}$  分别为 220 K 和 260 K,根据上述实验结果,我们认为,对于这两种体系而言,其真正的顺磁区仅出现在  $T > T_{\min}$  温区范围内.在真正的顺磁区内,两种体系均表现出完全的顺磁行为,ESR 谱是没有反常结构的单一线型.在  $T_C$  温度以下,样品为长程铁磁有序,铁磁相已形成,这种情况下已经不再是单纯的 ESR,而进入了铁磁共振,情况较为复杂.而对于稍高于  $T_C$  温度范围内所观察到的 ESR 线型畸变,一般认为是由磁不均匀性所引起的<sup>[7]</sup>,我们认为这也可能包括了在顺磁区和铁磁区之间的过渡区内的短程铁磁相互作用.

研究了两种样品 ESR 波谱的共振峰宽  $\Delta H_{pp}$  与温度之间的关系,如图 4 所示.可见,线宽随温度的变化行为在  $Ln_{2/3}A_{1/3}MnO_3$  和  $Ln_{1/2}A_{1/2}MnO_3$  体系中非常类似,即存在着一个极小值温度,在该温度以上,  $\Delta H_{pp}$  随温度的升高而线性展宽;在该温度以下,  $\Delta H_{pp}$  随温度的降低而大幅度提高.值得一提的是,线宽极小值所对应的温度就是前面所提到的 ESR 谱发生反常畸变的温度,即  $T_{\min}$ .因此我们设想所观察到的  $T_{\min}$  以下温度范围内线宽的大幅度增加很可能是由于磁不均匀性或短程铁磁相互作用所引起的.

由图 4 还可以看出,在真正的顺磁区,即  $T > T_{\min}$  时,线宽与温度基本上呈线性变化关系.为便于讨论,可以将这种线性变化关系写为如下形式:

$$\Delta H_{pp} = \Delta H_{pp \min} + b(T - T_{\min}), \quad (1)$$

其中  $\Delta H_{pp \min}$  为  $T = T_{\min}$  时的共振线宽值, $b$  是直线的斜率.我们基于(1)式对两种体系在  $T > T_{\min}$  时的线宽与温度的关系进行了线性拟合,拟合结果分别为:对于  $(La_{0.85}Y_{0.15})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  样品,  $\Delta H_{pp \min} \approx 460$  Oe,  $b \approx 2.35$  Oe/K;对于  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  样品,其  $\Delta H_{pp \min} \approx 245$  Oe,  $b \approx 3.57$  Oe/K.

在稠顺磁材料中,在没有强烈的交换作用的前提下,顺磁体的共振线宽是由每个自旋受到的来自

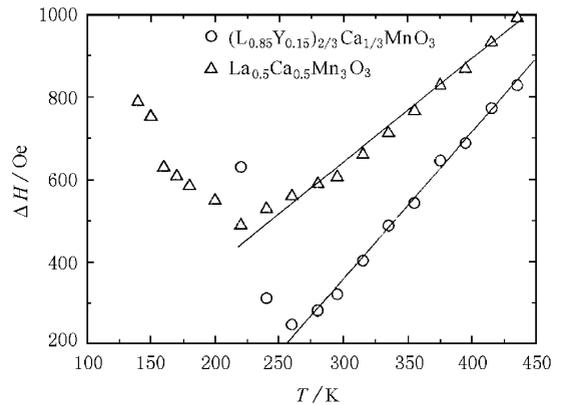


图 4  $(La_{0.85}Y_{0.15})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  和  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  两种样品 ESR 共振线宽与温度的关系(图中直线为  $T > T_{\min}$  温区线性拟合结果)

于其所有邻近自旋的随机的偶极场所引起,此时线宽应为完全偶极宽度  $\Delta H_{dip}$  ( $\approx 10^4$  Oe).当交换作用存在时,交换能减少了偶极宽度效应,从而使得共振线宽减小,也就是说,稠顺磁材料中的线宽是强烈的交换变窄的<sup>[8,9]</sup>.这种交换变窄的共振线宽  $\Delta H_0$  可以写为

$$\Delta H_0 = \frac{(\Delta H_{dip})^2}{H_{ex}}, \quad (2)$$

其中  $\Delta H_{dip}$  为偶极宽度; $H_{ex}$  为交换场,它是个与样品居里温度有关的量. $H_{ex}$  又可近似地写为

$$H_{ex} = \frac{k_B T_C}{S\mu_B}, \quad (3)$$

(3) 式中  $S$  为有效自旋,  $k_B$  为玻耳兹曼常数,  $\mu_B$  为玻尔磁子,  $T_C$  则是样品的铁磁性转变温度.联合(1)(2)(3)式,得出

$$\Delta H_{dip} = \sqrt{\frac{\Delta H_0 k_B T_C}{S\mu_B}}. \quad (4)$$

以  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  系统为例,由上面我们知道,其在 260 K 温度以上处在真正的顺磁区,不妨假设  $\Delta H_{pp \min}$  就是交换变窄的共振线宽  $\Delta H_0$ ,即  $\Delta H_0 = \Delta H_{pp \min} \approx 245$  Oe.由于  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  中  $Mn^{3+}$  ( $S = 2$ ) 与  $Mn^{4+}$  ( $S = 3/2$ ) 离子数目比例为 1/1,取其平均值作为近似有效自旋  $S = 2 \times 50\% + 3/2 \times 50\% = 1.75$ ;而其铁磁性转变温度  $T_C$  为  $\sim 220$  K.从而根据(4)式即可直接计算出  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  系统的偶极宽度  $\Delta H_{dip} \approx 2.1 \times 10^4$  Oe.用同样的方法可以算出对应于  $(La_{0.85}Y_{0.15})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  体系的偶极宽度  $\Delta H_{dip} \approx 5 \times 10^4$  Oe,这两个值的量级相对于稠顺磁材料中的完全偶极宽度  $\Delta H_{dip}$  值 ( $\sim 10^4$  Oe) 是

非常合理的. 这暗示着在我们所研究的两种系统中确实存在着交换变窄的自旋-自旋相互作用.

但是, 如果仅仅考虑到交换变窄的自旋-自旋相互作用, 共振线宽应与温度无关. 然而我们实际观测到的高温区 ESR 共振线宽是与温度成正比的. 这种线宽对温度的线性依赖关系主要被解释为自旋-晶格相互作用所引起的. 比较有影响的有两种模型: 单声子自旋-晶格弛豫<sup>[10]</sup>和瓶颈自旋弛豫<sup>[11]</sup>. 这两种模型均能解释高温区共振线宽随温度升高而线性增加的现象. 设当  $T = T_{\min}$  时, 线宽主要取决于交换变窄的自旋-自旋相互作用. 随着温度的升高, 自旋-晶格相互作用逐渐增强, 从而导致共振线宽随温度的升高而线性增宽. (1) 式中的第二项  $b(T - T_{\min})$  实际上就反应了这种自旋-晶格相互作用.

## 4 结 论

实验研究了  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} = 2:1$  和  $1:1$  的两个典型体系在居里温度  $T_C$  以上温区的电子顺磁共振

行为. 结果表明, 存在一特征温度  $T_{\min}$ , 在  $T_{\min}$  以上, 样品表现出完全顺磁性行为, 共振谱由一对称的单线构成, Lande 因子  $g$  值与温度无关, 线宽随温度呈线性变化等; 而在  $T_{\min}$  以下, 由于出现磁不均匀性而导致共振谱明显畸变. 另外, 作者认为,  $T_{\min}$  以上温区线宽主要来源于交换变窄的自旋-自旋相互作用和自旋晶格弛豫.

- [1] H. Y. Hwang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **75** (1995), 914.
- [2] P. Schiffer *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **75** (1995), 3336.
- [3] C. Zener, *Phys. Rev.*, **82** (1951), 403.
- [4] A. J. Millis *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995), 5144.
- [5] B. Martinez, J. Fontcuberta, A. Seffar, J. L. Garcia-Munoz, S. Pinol, X. Obradors, *Phys. Rev.*, **B54** (1996), 10001.
- [6] P. G. Radaelli *et al.*, *Phys. Rev.*, **B55** (1997), 3015.
- [7] M. Rubinstein *et al.*, *Phys. Rev.*, **56** (1997), 5412.
- [8] P. W. Anderson, P. R. Weiss, *Rev. Mod. Phys.*, **25** (1953), 269.
- [9] R. Kubo, K. Tomita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9** (1954), 888.
- [10] M. S. Seehra *et al.*, *J. Phys. Cond. Matt.*, **8** (1996), 1.
- [11] A. Shengelaya *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996), 5296.

## ELECTRONIC SPIN RESONANCE STUDY OF PEROVSKITE-TYPE MANGANITES\*

JIANG YONG LI GUANG ZENG XIANG-YONG YANG YING-PING YUAN SONG-LIU  
( *Physics Department , Huazhong University of Science and Technology , Wuhan 430074 , China* )

JIN SI-ZHAO

( *Structure Analysis Center , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China* )

( Received 15 August 1999 ; revised manuscript received 13 March 2000 )

### ABSTRACT

The electron spin resonance behavior of two typical systems with  $Mn^{3+}/Mn^{4+} = 2:1$  and  $1:1$  within the temperature range  $T > T_C$  is studied experimentally. The results show that there exists a temperature  $T_{min} (> T_C)$  dividing the magnetic behavior above  $T_C$  into two distinguishable regime. While  $T > T_{min}$ , The ESR spectrum consists of one symmetrical resonance line. The Lande factor is independent of temperature and close to the value of free electron ( $\sim 2.0023$ ), and the linewidth increases linearly with increasing temperature. Some distortions are observed when the temperature is lower than  $T_{min}$ . The line shape becomes unsymmetrical. The  $g$  factor become dependent on the temperature and the linewidth increases anomalously with decreasing temperature. These results point out that the complete paramagnetism exists only in the temperature range  $T > T_{min}$ . When  $T_C < T < T_{min}$ , the anomalous paramagnetic behavior may be caused by the magnetic inhomogeneity. The mechanism of resonance linewidth broadening is discussed based on an analysis of the linewidth above  $T_{min}$ , suggesting that the exchange narrowing spin-spin interaction and the spin-lattice interaction are two possible reasons of linewidth changes in the high temperature regime.

**Keywords** : rare-earth manganites , EPR , exchange-narrowing , spin-spin interaction , spin-lattice interaction

**PACC** : 7630 ; 7650

---

\* Project supported by the Trans-Century Training Program Foundation for Talents from the State Education Commission of China . .