

半掺杂 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 体系的电荷有序和再入型自旋玻璃行为^{*}

王仕鹏 张金仓[†] 曹桂新 俞 坚 敬 超 曹世勋

(上海大学物理系, 上海 200436)

(2004 年 8 月 6 日收到, 2005 年 6 月 2 日收到修改稿)

研究了半掺杂锰氧化物 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 体系的结构、输运和磁特性. 结果表明, 在半掺杂情况下, 该体系呈现 O' 类正交结构, 表明体系存在典型的 Jahn-Teller 效应畸变. 输运结果在整个测量温区均呈现半导体导电行为, 没有出现金属-绝缘体(M-I)转变和 CMR 效应. 电荷有序转变发生在 $T = 270\text{K}$ 左右, 反铁磁转变温度出现在 200K 附近, 且表现出典型的再入型自旋玻璃 (spin-glass) 行为, 自旋玻璃转变温度 T_{SG} 在 41K 附近. 同时, 观察到了存在于该体系中负的磁化异常, 表明半掺杂的 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 基态存在有多种复杂而丰富的磁相互作用之间竞争机制, 其研究将为强关联锰氧化物体系物理机理的理解提供丰富的实验资料.

关键词: 自旋玻璃, 电荷有序, 负磁化现象, 多相竞争

PACC: 6110M, 7200, 7550L, 7530H

1. 引 言

掺杂稀土锰氧化物 $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (R 为稀土离子, A 为二价碱土金属离子) 的强关联电子特征和庞磁电阻 (CMR) 效应, 使之成为凝聚态物理的研究热点之一. CMR 材料中的铁磁耦合 (FM) 通常可采用 Zener 的双交换作用 (double exchange) 理论定性地解释^[1,2]. 但是随着研究的深入, 人们发现 Jahn-Teller (J-T) 效应、电荷有序 (CO) 等因素也是影响 CMR 效应的重要因素. 而且近来越来越多的实验和理论结果表明电荷、自旋和轨道之间的相互耦合对材料中的磁相互作用有非常重要的影响^[3-7]. 材料中 Mn^{3+} - O - Mn^{4+} 之间的双交换作用可以产生 FM 相, 而 Mn^{3+} - O - Mn^{3+} 之间的超交换作用 (super exchange) 则直接导致 AFM 态的产生. 反铁磁和铁磁两相竞争可以导致 CMR 体系在低温下发生部分自旋的无序冻结, 称之为自旋玻璃态 (spin glass state)^[3]. 自旋玻璃转变一般是由长程磁有序向自旋冻结无序 (或短程磁有序) 的转变. 2002 年, Suryanarayanan 等人曾在 $\text{Sm}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 样品中观察到了自旋玻璃转变^[4],

证明对不同稀土和不同替代比例的掺杂稀土锰氧化物表现出完全不同的物理特性, 即掺杂稀土锰氧化物 $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ 中的掺杂浓度是影响其输运特性的关键因素之一^[8,9]. 一般认为, 当掺杂浓度 $x = 0.5$ 时, 将呈现电荷有序, 即该浓度相应于电荷局域化的最佳掺杂浓度^[6]. 其物理特性复杂而有趣, 对于这些物理特性, 尽管已经做了大量理论和实验研究工作, 但到目前为止还没有形成一套完备的理论能解释所有的实验现象. 本文对半掺杂 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 样品进行了一些实验研究, 讨论了样品的结构、输运和磁性质.

2. 实 验

实验所用 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 样品采用传统的固相反应法制备. 首先将高纯度的起始反应物 Sm_2O_3 , CaCO_3 和 MnO_2 按所需的名义组分配比, 经充分研磨混合后, 在 1100°C 预烧 12h, 然后再经充分研磨混合, 在 13MPa 压力下压成直径为 1cm , 厚度约为 2mm 的小片, 在 1300°C 再预烧 24h 后, 研磨压片, 最后在 1300°C 烧结 24h, 样品随炉降至室温, 所得样品的晶

* 国家自然科学基金 (批准号: 30274049), 上海市科委基础研究重点项目 (批准号: 04JC14039), 上海市教委曙光计划 (批准号: 03SG35) 和上海市教委科技发展基金 (批准号: 02AK42) 和上海市教委重点学科建设项目资助的课题.

[†] E-mail: jczhang@staff.shu.edu.cn

体结构用 X 射线衍射 (XRD) 进行表征, 所用仪器为日本理学公司的 18kW Dmax/-2500 型 X 射线衍射仪 (采用 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射). 电磁输运特性测量采用美国 Quantum Design 公司的 PPMS-9 物性测量系统进行. 电阻的测量用标准的四引线法, 测量温度范围为 1.8—300K, 分别在 0T 和 6T 下测得 $\rho(T)$ 曲线. 交流磁化曲线和场冷以及零场冷下的磁化结果. 实验结果具有很好的重复性.

3. 结果与讨论

实验 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 样品 X 射线衍射曲线如图 1 所示. 从结果可以看出, 样品是典型的正交结构, 没有额外的衍射峰出现, 表明样品具有很好的单相性结构. 我们采用正交的 $Pbnm$ 空间群进行指标化, 计算出其晶格常数分别为 $a = 5.3910 \text{ \AA}$, $b = 5.4228 \text{ \AA}$, $c = 7.5900 \text{ \AA}$, 晶胞符合 $c/\sqrt{2} < a < b$ 结构, 属于典型的 O' 类正交结构, 表明样品中存在有 J-T 效应产生的畸变^[6,10]. 如所周知, 畸变的 $Pbnm$ 结构起源于 Mn^{3+} 离子的 J-T 不稳定性. 从能带结构上来看, J-T 效应引起的晶格畸变将导致反铁磁态比铁磁态更稳定, 成为体系的基态. 这样, 晶格畸变导致的能带位置的移动和新的分裂, 将使未畸变时的金属性能带变成了绝缘性能隙. 也就是说, 从畸变所导致的系统总能和能带结构的变化来看, 在钙铁矿型锰氧化物中存在着强的磁与晶格结构之间的耦合, 并对输运特性有着强烈影响.

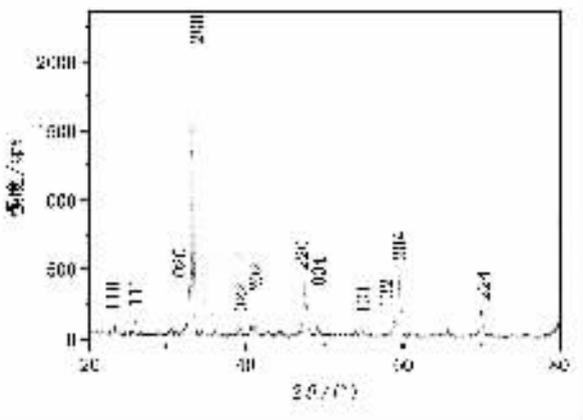


图 1 半掺杂 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 样品 XRD 的实验结果

图 2 给出了半掺杂 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 样品分别在 0T, 0.3T 和 6T 下的电阻率随温度的变化曲线, 图中包含了三个不同磁场以及升、降温测量的六条曲线,

可以看到所有曲线几乎完全重合. 也就是说, 在 6T 以下的外加磁场下, 既没有出现 M-I 转变, 也没有表现出热滞现象, 且磁场对体系电阻也没有产生可观察到的影响. 这与 Suryanarayanan 等人在 $\text{Sm}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 样品中的结果类似^[4]. 实际上, 我们在 2.3K 时曾将外加磁场增加到 8T, 没有观察到 CMR 效应. 这可能是由于 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的 A 位离子半径 $\langle r_A \rangle$ 过小, 使得样品中存在的电荷有序态对磁场不敏感. 样品直至低温下 Mn 离子自旋难以被外场影响而保持反铁磁排列, 使得 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子间电子跃迁概率增加甚微, 导致低温加场情况下样品电阻没有出现 M-I 转变^[10]. 我们知道, 对锰氧化物体系而言, 除了双交换作用外, 极化子效应也将是影响钙钛矿 Mn 氧化物体系输运特性的重要因素之一. 按照极化子模型, 体系在绝缘区域的导电过程主要取决于自旋极化子的非相干非弹性的跳变过程, 电荷载流子借助于其与局域自旋间的相互作用, 并通过非弹性磁振子的发射和吸收来跳跃到它近邻位置, 使得系统表现为可变频跃迁的绝缘型导电行为. 考虑到这一点, 我们从可变频跃迁模型出发, 对实验结果进行了拟合, 图 2 插图中直接给出的是 $\ln \rho$ 与 $1/T^{1/4}$ 的关系曲线. 可以看到, 除了在高温区有小范围的偏离外, 在整个温区表现出很好的线性关系, 说明半掺杂 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的输运行为在所测量温区可用变频跃迁模型描述.

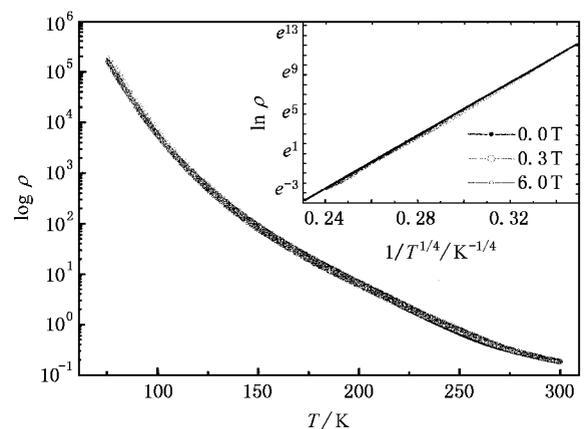


图 2 半掺杂 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 样品在 0T, 0.3T 和 6T 外加场下电阻率随温度的变化曲线. 插图为按照 $1/T^{1/4}$ 拟合的结果, 表现出很好的线性依赖关系)

一般而言, 在半掺杂的锰氧化物体系中, 常常存在相分离现象, 以及由两相竞争而导致的自旋玻璃转变现象. 相分离现象早在研究简并半导体时就被

人们注意到了,它是指反铁磁半导体中,一个传导电子可以导致一铁磁区域的产生,而它的定域化就导致这个铁磁区的稳定,从而表现出铁磁和反铁磁共存的现象^[11].在这里,交流磁化率被广泛用于描述巨磁阻材料的磁输运特性,特别对两相共存的相分离化合物的研究是很有意义的^[12-13].图3给出了 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 体系磁化率的测量结果,可以看到,升温降温曲线在 41K 和 270K 附近都出现了明显的峰值.在 270K 出现的峰值对应于电荷有序温度 T_{CO} ,此时出现 CE 型反铁磁有序相^[7].相关研究表明^[14]这是半掺杂钙钛矿型锰氧化物最为稳定的磁结构,所以很难被外加磁场融化,这也是 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 样品磁阻效应不明显的原因.200K 时转变是反铁磁转变,奈尔温度以下自旋、电荷和 e_g 轨道的有序表现为 CE 型反铁磁结构^[7],此时,反铁磁在竞争中占优.随温度进一步降低,磁化强度变化趋于平缓,这可能是由于体系中反铁磁相与铁磁相平衡的结果,从而导致铁磁相和反铁磁相的共存,表明了该体系在低温下的相分离特性.值得注意的是,该曲线在 41K 时出现的峰值则对应于低温下自旋玻璃转变温度 T_{SG} ,类似的现象在 $\text{Sm}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 样品中曾有发现^[4].

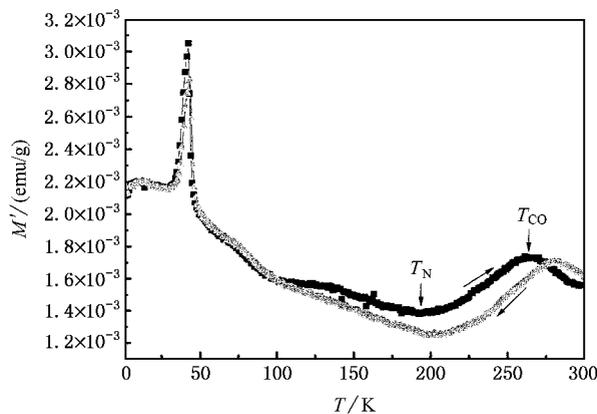


图3 对 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 样品在 $10\text{kA}(4\pi\text{m})1000\text{Hz}$ 磁场下的交流磁化率测量的实验结果

为进一步确证 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 低温下这种自旋玻璃转变的特征,图4给出了样品在交变场频率分别为 50Hz, 777Hz, 5000Hz 和 9990Hz 时的交流磁化率随温度的变化关系.可以看出,随着频率的增加,交流磁化率对应的峰值温度 T_f 向高温移动,这是自旋玻璃态行为的典型表现^[15].图4中的插图给出了 T_f - f 关系曲线,可以看出 T_f 与测量频率 f 成线性关

系.如果将 T_f 外推至 0Hz 处可以得到自旋玻璃转变温度 T_{SG} .值得注意的是,这一自旋玻璃转变是在长程反铁磁有序温度 T_{N} 下发生的,即这种自旋玻璃转变为一种典型的再入型的自旋玻璃行为.在这种情况下,体系处于相竞争失措状态,使得长程磁有序态转变为磁无序态或短程磁有序态.说明在低温下体系出现了自旋玻璃态与电荷有序的共存.对自旋玻璃而言,自旋转变温度 T_{SG} 与峰值温度 T_f 的对应函数关系为

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \left(\frac{T_f - T_{\text{SG}}}{T_{\text{SG}}} \right)^{-z\nu}, \quad (1)$$

式中, τ_0 是自旋特征时间常量, $z\nu$ 是一个常量.在传统的均匀自旋玻璃体系中, τ_0 约等于 10^{-13}s .对于 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 体系,可以应用(1)式计算得到 τ_0 和 $z\nu$ 的值,其中最大弛豫时间 τ 由交变磁场频率决定 $\tau_{\text{max}} = 1/\omega$.由图4给出的 T_f 和 T_{SG} 值,按照(1)式可以计算出 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的 τ_0 和 $z\nu$ 的值分别为 6.95×10^{-6} 和 1.10. τ_0 值明显大于均匀自旋玻璃体系的 10^{-13}s ,表明体系中存在一种更有序的磁状态.结合前面的实验结果,似乎可以证明 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 体系在低温下的自旋玻璃态为团簇型玻璃相,且和铁磁相团簇是共存的.

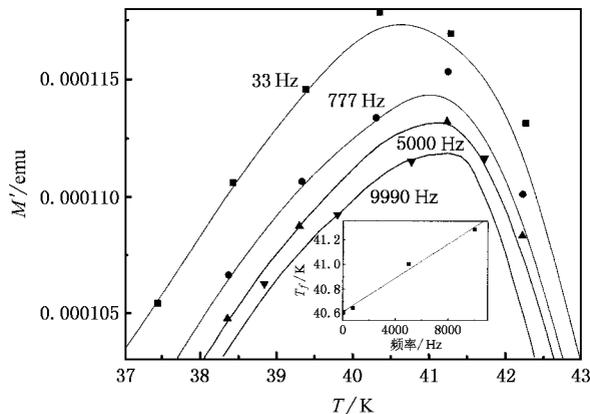


图4 在交变场频率分别为 50Hz, 777Hz, 5000Hz 和 9990Hz 时的交流磁化率随温度的变化曲线

为了进一步明确低温下自旋玻璃相行为的变化特征,我们分别给出在不同外加磁场下 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 体系场冷和零场冷的直流 M - T 曲线.图5为在 $50\text{kA}(4\pi\text{m})$ 外磁场下场冷和零场冷直流热磁曲线的结果.从图中可以看出,在 140K 以上场冷(FC)和零场冷(ZFC)曲线是基本重合的.在 140K 以下时两者开始出现分叉现象,我们认为这是铁磁相和反铁磁

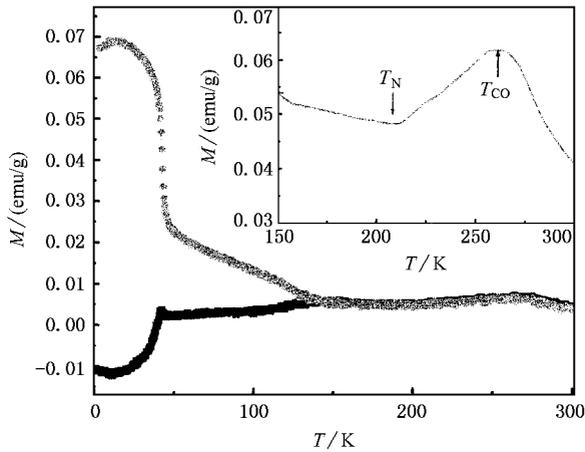


图5 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 在 50 kA($4\pi\text{m}$)下零场冷和场冷的 $M-T$ 曲线

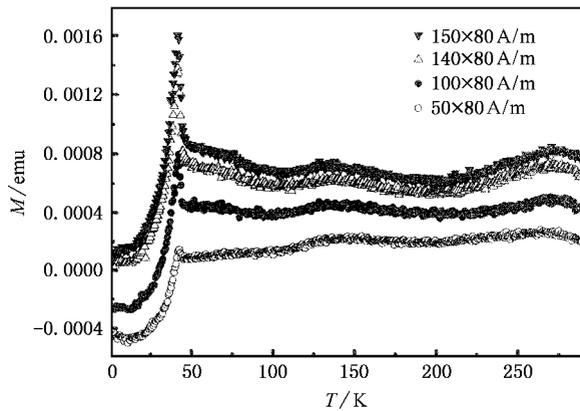


图6 50, 100, 140, 150 kA($4\pi\text{m}$)直流磁场下磁化强度随温度的变化曲线

相竞争造成样品中出现磁不均匀团簇所致^[12,16]. 当温度为 41K 时, 即交流热磁曲线中出现自旋玻璃转变时两条曲线均出现台阶式的响应, 且为反向变化, 零场冷却曲线出现一个峰值, 而场冷却下没有明显的峰值出现, 并且场冷却的磁化强度单调增加, 虽

在接近 1.8K 时有略微下降, 但磁矩仍表现出不可逆性. 这种 FC 曲线和 ZFC 曲线的明显分叉现象也是自旋玻璃转变的典型特征^[3]. 图 5 中的插图是对 150K 以上温区热磁曲线的放大, 在 200K 和 270K 处也同样存在着与交流热磁曲线相对应的两个转变温度 T_N 和 T_{CO} . 值得注意的是, 图 5 中, 在 41K 以下时 ZFC 曲线出现了负的磁化现象, 样品表现出抗磁性异常, 这一点在此前的锰氧化物体系中尚未见报道, 可能是低温下体系中存在的多相竞争使样品中出现了“抗磁团簇”. 从图中看出, 其负磁化率随温度变化而变化, 不同于一般抗磁体不受温度影响的性质. 为确定负磁化强度在磁场下出现的范围大小, 图 6 给出了各种不同直流磁场下磁化强度随温度的变化曲线. 发现负磁化强度在同一温度下, 随磁场的加强逐渐向零移动, 当磁场强度为 140kA($4\pi\text{m}$)时, 负磁化现象完全消失. 这种异常负磁化现象的具体机理尚待进一步澄清.

4. 结 论

对半掺杂的 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 体系进行了系统的研究, XRD 测量结果表明该体系呈现 O' 类正交结构, 且存在典型的 J-T 效应畸变. 输运测量结果表明, 体系的奈尔转变温度 T_N 和电荷有序温度 T_{CO} 分别为 200K 和 270K 左右. 在低温区 41K 时, 交流热磁曲线出现峰值, 相应的, 在低场下直流热磁 ZFC 曲线和 FC 曲线发生明显的分叉现象, 高场下两者又趋于一致, 这是由于铁磁与反铁磁相竞争的失措, 这些现象都证明了 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 样品在 41K 出现了自旋玻璃转变, 且表现出再入型的自旋玻璃行为. 同时, 观察到了存在于该体系中负的磁化异常, 表明半掺杂的 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 基态存在有多种复杂而丰富的磁相互作用之间竞争的现象.

[1] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
 [2] Xiao C T, Han L A, Xue D S, Zhao J H, Kunkel H, Williams G 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1245 (in Chinese) [肖春涛、韩立安、薛德胜、赵俊慧 H. Kunkel and G. Williams 2003 物理学报 **52** 1245]
 [3] De Teresa J M, Ibarra M R, García J, Blasco J, Ritter C, Algarabel P A, Marquina C, del Moral A 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 3392
 [4] Suryanarayanan R, Vasil'ev A, Voloshok T 2002 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **242-245** 695

[5] Xu M X, Jiao Z K 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1007 (in Chinese) [徐明祥、焦正宽 1998 物理学报 **47** 1007]
 [6] Zhu Y W, Fang J, Huang Z, Gao B J 2003 *Chin. J. Low Temp. Phys.* **25** 151 (in Chinese) [朱永文、方军、黄真、高秉钧 2003 低温物理学报 **25** 2 151]
 [7] Tomioka Y, Okuda T, Okimoto Y, Asamitsu A, Kuwahara H, Tokura Y 2001 *Journal of Alloys and Compounds* **326** 27
 [8] Liu N, Gao G Z, Tong W, Zhang Y H 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 3168 (in Chinese) [刘宁、高贵珍、董伟、张裕恒 2003 物理学报 **52** 3168]

- [9] Li R W , Wang Z H , Chen X , Shen B G 1999 *Acta . Phys . Sin .* **48** S105 (in Chinese) [李润伟、王志宏、陈 新、沈保根 1999 物理学报 **48** 105]
- [10] Anthony Arulraj , Santhosh P N , Srinivasa Gopalan R , Ayan Guha , Raychaudhuri A K , Kumar N , Rao C N R 1998 *J. Phys. : Condens. Matter* **10** 8497
- [11] Zhao B R 1998 *Physics* **27** 705 (in Chinese) [赵伯儒 1998 物理 **27** 705]
- [12] De Toro J. A. 1999 *Phys. Rev. B* **60** 12918
- [13] Brandt W 1967 *Positron Annihilation* (Academic Press , New York , USA) 155—161
- [14] Chen J T , Tian G S , Lin Z H 1998 *Chin . J. Low Temp. Phys .* **20** 245 (in Chinese) [陈锦涛、田光善、林宗涵 1998 低温物理学报 **20** 245]
- [15] Mydosh J A 1993 *Spin Glass : An Experimental Introduction* (Taylor & Francis , London)
- [16] Maniya H , Nakatani I , Fumabayashi T 1998 *Phys. Rev. Lett .* **80** 177

Charge order phase and reentrant spin-glass behavior in half doped $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ manganite^{*}

Wang Shi-Peng Zhang Jin-Cang[†] Cao Gui-Xin Yu Jian Jing Chao Cao Shi-Xun

(Department of Physics , Shanghai University , Shanghai 200436 , China)

(Received 6 August 2004 ; revised manuscript received 2 June 2005)

Abstract

The structure , transport and magnetic properties of half doped $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ manganite has been systematically studied. The results show that $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ compound has the O' orthorhombic structure and shows typical Jahn-Teller distortion. Throughout the temperature range used , the electric transport shows semiconducting behavior and there are no I-M transition and CMR effect. Meanwhile , it is found that the charge-order and antiferromagnetic transition temperatures of the system are around 270K and 200K , respectively , whereas at lower temperature there appears a typical spin-glass state around 41K with reentrant behavior. The negative magnetization is also observed in this compound. All these phenomena indicate that for the ground state of $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, there exists the competition mechanism of several complex magnetic interactions. Present study may provide abundant experimental information for understanding the mechanism of the strongly electron correlated system.

Keywords : spin-glass , charge ordering , negative magnetic susceptibility , phase competition

PACC : 6110M , 7200 , 7550L , 7530H

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274049) , the Key Project of Science & Technology of Shanghai Municipality (Grant No. 04JC14039) , Down Project of Education Committee of Shanghai Municipality (Grant No. 03SG35) , the Science & Technology Development Foundation of the Education Committee of Shanghai Municipality (Grant No. 02AK42) and the Shanghai Leading Academic Discipline Program.

[†] E-mail : jczhang@staff.shu.edu.cn