

Mn 位 W 掺杂对 $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ 体系磁结构的影响*

郭焕银^{1)†} 刘 宁^{1)‡} 蔡之让¹⁾ 张裕恒²⁾

1) 宿州学院材料研究室 宿州 234000)

2) 中国科学技术大学结构分析开放实验室 合肥 230026)

(2005 年 4 月 6 日收到 2005 年 6 月 8 日收到修改稿)

通过对 $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.04, 0.08, 0.12, 0.15$) 多晶样品 $M-T$ 曲线、 $M-H$ 曲线及 ESR 谱的测量, 研究了 Mn 位 W 掺杂对电荷有序体系 $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ 磁结构的影响. 结果表明, 当掺杂量为 $0.00 \leq x \leq 0.08$ 时, 体系存在电荷有序(CO)相, AFM/CO 态共存于相变温度以下, 电荷有序温度 T_{CO} 随着 W 掺杂量的增加而增加; $x = 0.04$ 时, 样品在低温下为 FM 相与 AFM/CO 相共存, 在 CO 相建立前、后均有 FM 从 PM 中分离出来; 当 $x \geq 0.12$ 时, CO 态融化, 在极低温度下存在顺磁-铁磁(PM-FM)相变.

关键词: 磁结构, 电荷有序, 融化, Mn 位掺杂

PACC: 7550L, 7210

1. 引 言

含稀土类钙钛矿结构的锰基氧化物 $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (这里 R 代表稀土元素如: La, Pr, Nd, Ce 等, A 代表二价碱土金属元素如: Ca, Sr, Pb, Ba 等) 因其在 Curie 温度 T_C 附近具有庞磁电阻(colossal magnetoresistance, 简称 CMR) 效应^[1-9] 及其蕴含着的丰富物理相变内容, 使之成为凝聚态物理和材料科学的前沿性研究对象. 关于掺杂锰氧化物的磁性和磁输运性质均可用双交换(double exchange, DE) 作用^[10] 和 Jahn-Teller(JT) 畸变^[11] 进行解释, 然而对一些奇异的特性如复杂的相图中包含电荷有序(charge ordering, CO) 和反铁磁(AFM) 相的区域却解释不清^[3]. 因而有序相(电荷有序、轨道有序、自旋有序) 成为近几年来研究的热点之一.

电荷有序(CO) 就是在某些特定 Mn 离子比例的材料中, 当温度低于一定值(电荷有序温度 T_{CO}) 时, 体系在实空间里形成 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的周期性排列, 此时载流子被强烈局域化. 锰氧化物中的电荷有序

对 A 位阳离子的平均半径 r_A 有很强的依赖关系^[12]. 例如, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系统拥有大的 A 位半径, 即使当 $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+} = 1:1$ 时, CO 态也不能存在. 然而, 在 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系统中, 当掺杂水平为 $0.40 < x < 0.85$ 时 CO 态仍然能够存在^[13]. 电荷有序的物理机制目前仍存在争议. Khomskii 等^[14] 和 Ahn 等^[15] 指出, 稳定的 CO 态需要由电子-晶格相互作用产生的“第二近邻”相互作用. 然而, 根据有些实验^[16-18] 表明, 长程应变在许多掺杂锰氧化物特有的有序态稳定中也起到决定性作用^[19, 20].

在 Mn 位掺入磁性阳离子(如 Cr, Co, Ni 或 Ru) 是融化 CO 态的有效方法^[21-23]. 因为 W^{6+} 半径与 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子半径相似, 我们用 W 替代母体锰氧化物 $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ 中的 Mn ($0.04 \leq x \leq 0.15$), 研究随 W 浓度的增加磁结构的变化过程. 实验结果表明, 当 $0.00 \leq x \leq 0.08$ 时, 样品存在 CO 态, AFM/CO 态共存于相变温度以下, 且电荷有序温度 T_{CO} 从 262K 增加到 275K; $x = 0.04$ 时样品在低温下为 FM 相与 AFM/CO 相共存, 在 CO 相建立前、后均有 FM 从 PM 中分离出来; 当 $x \geq 0.12$ 时, CO 态融化, 约在

* 国家自然科学基金重点(批准号: 19934003), 国家重点基础研究发展规划(批准号: No. 001CB610604) 和安徽省高等学校自然科学研究(批准号 2005KJ234) 资助的课题.

† E-mail: guohy3680975@163.com

30K 温度下存在顺磁-铁磁 (PM-FM) 相变.

2. 实 验

采用固相反应法制备了 $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ ($0.00, 0.04, 0.08, 0.12, 0.15$) 多晶样品. 制备过程如下: 将高纯度的 La_2O_3 在 600°C 下脱水 6h (因为 La_2O_3 极易吸潮), 与高纯度的 $\text{CaCO}_3, \text{MnO}_2, \text{WO}_3$ 化学试剂按名义组分进行配料, 充分混合和研磨后, 在 900°C 预烧 12h. 自然冷却后, 取出样品仔细研磨, 在 1050°C 烧结 12 h. 同样的过程, 再在 $1150, 1300^\circ\text{C}$ 烧结 12 h, 以获得良好的结晶. 将样品压成直径为 13 mm、厚度约为 1 mm 的圆片. $x = 0.00, 0.04$ 的样品在 1340°C 烧结 24h; $x = 0.08, 0.12, 0.15$ 的样品在 1400°C 烧结 24h, 最后切割成长条块状样品.

用 Rigaku D/max γ A (Cu K α 射线, $\lambda = 0.1542\text{nm}$) 衍射仪检测样品的相结构, 采用粉末样品. 用 Lake Shore 振动样品磁强计 (VSM) 测量 $M-T$ 曲线, 在 0T 磁场中将样品冷却到 5 K, 再在 0.5T 磁场下升温测量. $M-H$ 曲线也是在 VSM 上测量的, 最高磁场为 6T. 样品的微观磁性是用 JES-FA200 型电子自旋共振 (ESR) 谱仪测量的微分吸收谱, 测量用的微波频率为 9.066GHz, ESR 实验的低温极限是 100K.

3. 结果与讨论

$\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ 样品的粉末 X 射线衍射图像如图 1 所示. 图 1 表明: 当 $x \leq 0.15$ 时, 所有样品都是正交结构的单相, 且同一衍射峰随 W 掺入量增加向低角度移动, 说明其晶格常数逐渐增大. 如最强峰对应的晶格常数, 根据公式 $d \sin \theta = \lambda$ ($\lambda = 0.1542\text{nm}$), 可计算出 $x = 0.00, 0.04, 0.08, 0.12, 0.15$ 时的 d 分别为 0.5335, 0.5366, 0.5390, 0.5427, 0.5454nm. 这是由于 W^{+6} 离子半径 (0.06 nm) 大于 Mn^{+4} 离子半径 (0.053 nm), 随 W 掺入量增加 Mn^{+3} 离子增加 (离子半径 0.058 nm), Mn^{+4} 离子减少, 结果导致晶格常数 d 增大.

3.1. $x = 0.00$ 时 AFM/CO 态共存

$\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ 样品零场冷却 (ZFC) 的磁化强度-温度 ($M-T$) 曲线如图 2(a) 所示. 由图 2(a) 可见, $M-T$ 曲线显示, 随着温度从 5K 向上增加, 磁化强度缓慢降低, 在约 50K 时达到最小值, 然后随温度升高

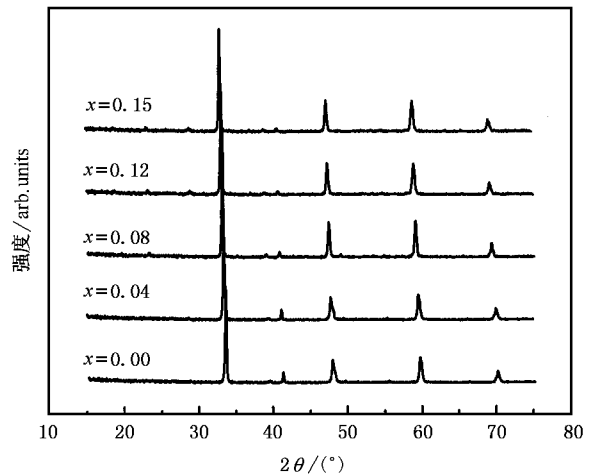


图 1 $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) 粉末样品的 X 射线衍射图

而缓慢增加, 在 200K 到 262K 快速增加到最大值, 然后随温度升高而降低, $M-T$ 曲线出现了一个峰. 这是出现电荷有序 (CO) 相的明显标志, 说明电荷有序温度 T_{CO} 约为 262K. 在温度大于 T_{CO} 时, 样品为顺磁 (PM) 态. 当温度 $T_{\text{CO}} = 262\text{K}$ 时, 样品为电荷有序态, 但自旋无序. 随温度进一步降低, 样品不仅保持电荷有序, 而且自旋也由无序向有序转变, 样品显示出反铁磁 (AFM) 行为. 在 T_{CO} 温度以下到 200K 左右, 样品为短程有序 AFM, 而温度低于 190K 以后, 样品形成长程有序 AFM.

为证明以上结论, 测量了样品在典型温度下的 $M-H$ 曲线和 ESR 谱. 图 2(b) 给出了样品在典型温度下 (5K, 50K, 200K, 262K, 280K) 的 $M-H$ 曲线. 它们均为很好的线性, 5K, 50K 时随着 H 的增大, 其斜率 (即磁化率 $\chi = M/H$) 基本不变, 200K 时 $M-H$ 曲线斜率最小, 在 $T_{\text{CO}} = 262\text{K}$ 时斜率最大, 这与其 $M-T$ 曲线只展现 PM-AFM 相变相符合. 280K 时体系为 PM 态, 由于温度高, 热涨落影响较大, 故其 $M-H$ 直线斜率较小, $T_{\text{CO}} = 262\text{K}$ 时体系也为 PM 态, 但温度较低, 热涨落影响较小, 其 $M-H$ 直线斜率最大. 当温度继续降低, 体系发生 PM-AFM 相变, 200K 时 $M-H$ 直线斜率最小, 这是因为只有 PM 转变为 AFM 后的剩余部分才能被测量到. 5K, 50K 时 $M-H$ 直线斜率比 200K 时又有所增大, 应归结为低温下体系中少量铁磁 (FM) 成分的贡献. 因此, $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ 样品在 T_{CO} 以上为 PM 态, 在 200K 以下样品表现为 AFM 行为. 样品的 ESR 谱显示在图 2(c) (d) 中, 从中可见, 温度从 300K 下降到 270K 时, 其强度逐渐增加到最

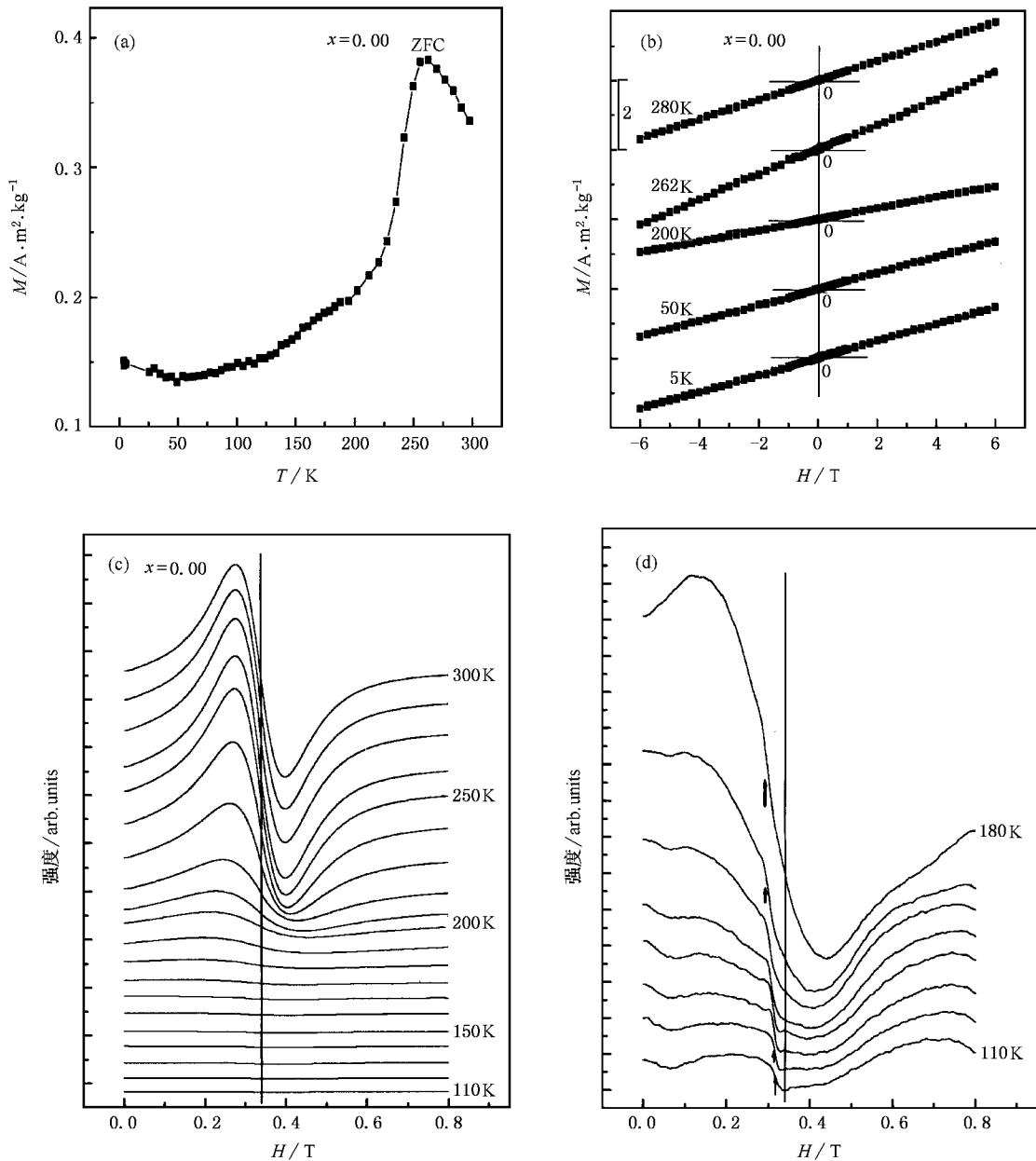


图 2 $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ 样品的 $M-T$ 、 $M-H$ 曲线和 ESR 谱 (a) $M-T$ 曲线 (b) $M-H$ 曲线, (c) ESR 曲线, (d) 110—180K 的 ESR 放大曲线

大 260K 以下其强度逐渐减小。显然, T_{CO} 以下 PM 共振线强度的减弱是由于 AFM 相的逐渐生长。由于 AFM 的共振场在 ESR 谱中不能探测到, 只有 PM 转变为 AFM 后, 剩余部分的 PM 对 ESR 信号有贡献。而且随温度的降低, 剩余的 PM 相逐渐减少, 因而 260K 温度以下 ESR 谱强度逐渐减小。微观磁性的测量结果与宏观磁性的测量结果非常一致。这也说明在 T_{CO} 以上, $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ 样品为 PM 态, 在 T_{CO} 以下样品从 PM 向 AFM 态转变。图 2(d) 为 180 到 110K 温区放大 100 倍的 ESR 谱, 共振信号(图中用 \uparrow 标

出) 向低场漂移, 说明样品在 AFM 本底中存在少量的 FM 成分。

3.2. $x = 0.04$ 时 AFM/CO 与 FM 态共存

当 $x = 0.04$ 时, 该样品的磁性质有一定的改变。图 3(a) 给出了 $x = 0.04$ 时样品 ZFC 的 $M-T$ 曲线。由图 3(a) 可见, 其 $M-T$ 曲线形状与未掺杂时基本一致, 只是其强度在 200K 以下增大许多, 且 T_{CO} 升高到 265K, 说明样品存在 PM-CO-AFM 相变。我们也测量了一些样品在典型温度下的磁化强度与磁场的关

系如图 3(b)所示. 当 $T = 5\text{K}, 70\text{K}$ 时, 随着 H 从 0 稍微增至某一很小的值, M 增加得很快, 然后其值随 H 的增大而线性增加. 这表明化合物在该温区的 FM 行为虽比未掺杂时明显, 显示出一定的铁磁行为, 但主体仍表现为 AFM 行为. $T = 225\text{K}, 265\text{K}$ 时, M 随 H 线性增加, $T = 265\text{K}$ 时斜率最大, 表明该化合物在这一温区随温度降低由 PM 向 AFM 转变. $T = 285\text{K}$ 时的 $M-H$ 曲线表明了该化合物的 PM 行为. 因此, 我们认为该样品在低温下是 FM 态和

AFM/CO 态共存. 样品的 ESR 谱显示在图 3(c), 3(d) 中, 其形状与未掺杂时基本一致, 但值得注意的是, 在高于 210K , ESR 谱明显的由 PM 线(记作直线)和 FM 线(记作 \uparrow)组成. 当温度低于 200K 时, FM 线被 ESR 主线淹没, 但主线位置都是在 $g > 2$ 的低场中, 说明在 CO 相建立前、后均有 FM 从 PM 中分离出来. 这也说明在 AFM/CO 态本底中存在一定的 FM 态. 因而 $x = 0.04$ 时, 体系是 AFM/CO 态与 FM 态共存.

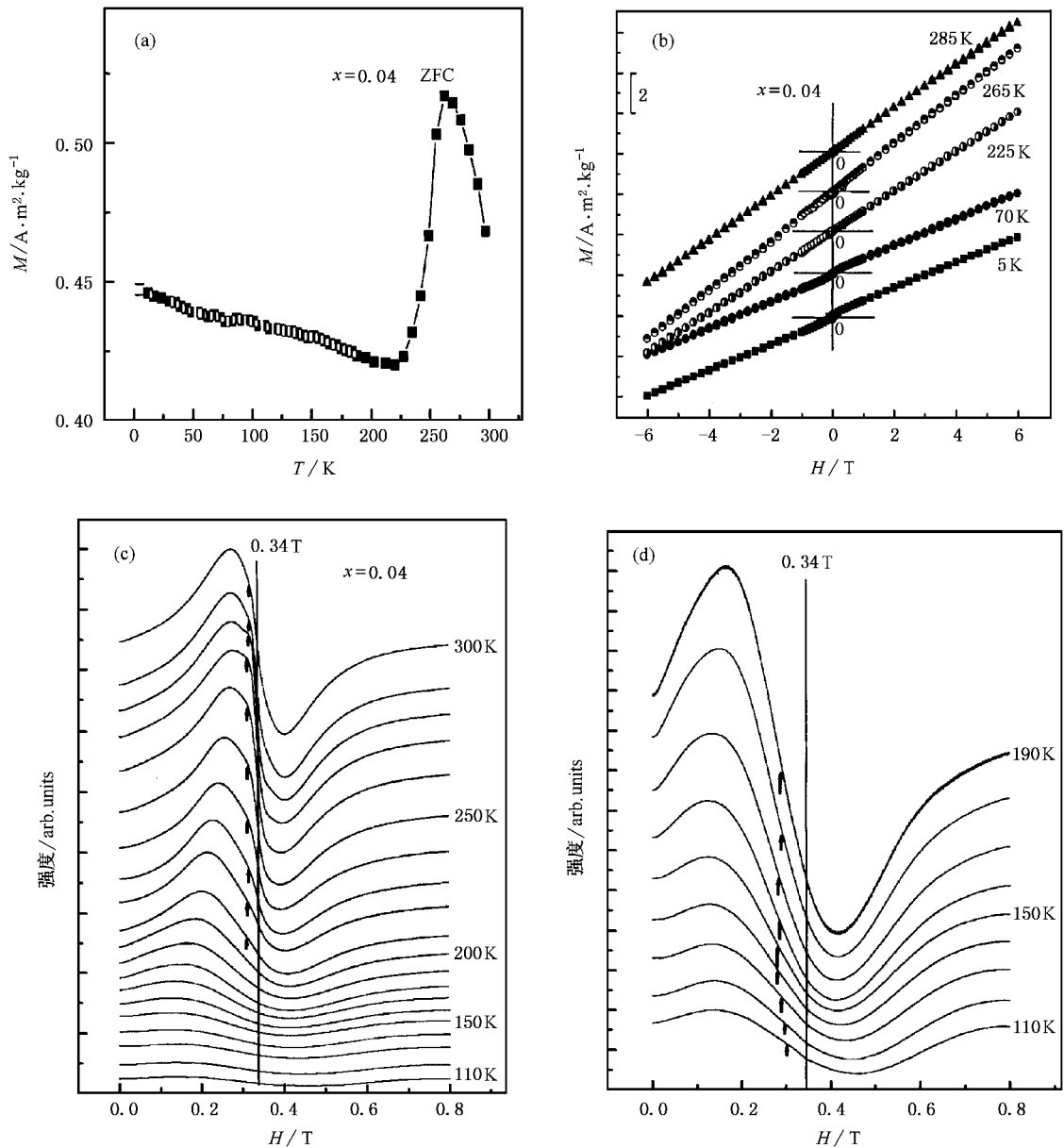


图 3 $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ 样品的 $M-T$ 、 $M-H$ 曲线和 ESR 谱 (a) $M-T$ 曲线 (b) $M-H$ 曲线 (c) ESR 曲线 (d) 110—190K 的 ESR 放大曲线

3.3. $x = 0.08$ 时 AFM/CO 态共存

图 4(a) 给出了 $x = 0.08$ 样品的 $M-T$ 曲线. 由图 4(a) 可见, 随温度降低, 样品经历了 PM-CO-AFM 相变, T_{CO} 温度增至 275 K. 图 4(b) 的 $M-H$ 曲线表明,

275 K 为 PM 态, 100 K, 150 K 为 AFM 态, 5 K, 50 K 时样品有一部分 FM 成分. 图 4(c)(d) 的 ESR 曲线表明, 共振线均是 $g \approx 2$ 的 PM 线, 并随温度降低逐渐减弱, 说明样品随温度降低, 从 PM 向 AFM 过渡. 因而 $x = 0.08$ 时, 样品是 AFM/CO 态共存.

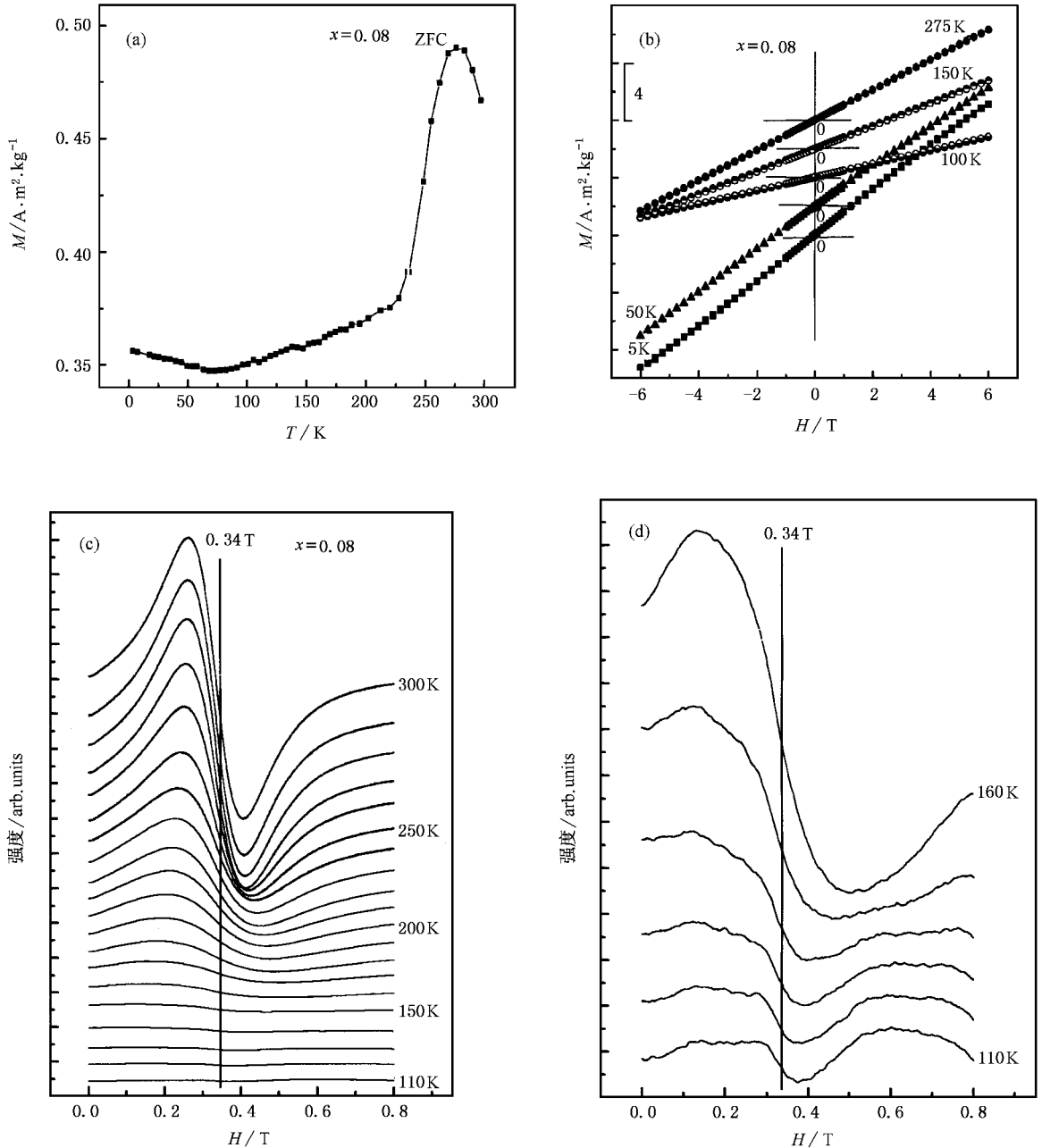


图 4 $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ 样品的 $M-T$ 、 $M-H$ 曲线和 ESR 谱 (a) $M-T$ 曲线 (b) $M-H$ 曲线 (c) ESR 曲线 (d) 110—160K 的 ESR 放大曲线

以上讨论的结果表明, 当 $0.00 \leq x \leq 0.08$ 时, 样品存在 CO 态, AFM/CO 态共存于相变温度以下, 且电荷有序温度 T_{CO} 从 262K 增加到 275K. 我们认为,

除 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 的比例(3:7—5:5)适当外, W^{6+} 与 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子半径的微小差别有利于稳定 CO 相的形成. 首先, 半径差别是如此之小以致于适当的替

代对 CO 结构中多数 Mn^{4+} 面的形成影响不大. 其次由于半径差别, Mn^{3+}/Mn^{4+} 点阵中适当比例的 W^{6+} 占位会形成长程应变, 这使得 CO 态更稳定, 因此随 W 掺杂量增加, 电荷有序温度逐渐增加.

3.4. $x \geq 0.12$ 时 AFM/CO 态的减弱与融化

$x = 0.12$ 0.15 样品的 $M-T$ 曲线如图 5 所示. 两个样品随温度升高 M 迅速增加到约 30K 时的最大

值, 随后缓慢地减小直至 300K. 与 $0.00 \leq x \leq 0.08$ 样品的 $M-T$ 曲线有很大区别, 样品在低温区发生了 PM-FM 相变, 说明 CO 相已融化. $x = 0.12$ 样品的 $M-H$ 曲线如图 6 所示, 5K 时 $M-H$ 曲线出现磁滞回线, 温度升高到 30K, 75 K 时磁滞回线消失, 但非线性关系, 这表明这种化合物在该温区为 FM 行为. 150K 时的 $M-H$ 曲线呈线性关系, 表明这种化合物在高于 150K 温区为 PM 行为.

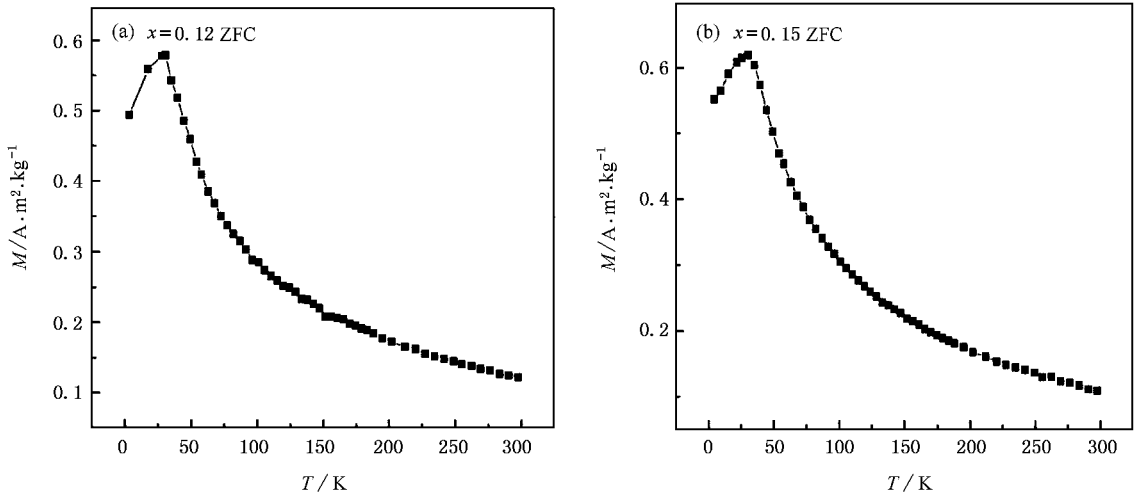


图 5 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{1-x}W_xO_3$ 样品的 $M-T$ 曲线 (a) $x = 0.12$ (b) $x = 0.15$

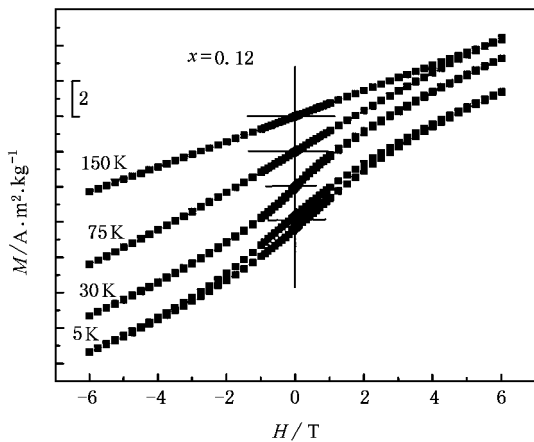


图 6 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{1-x}W_xO_3$ 样品的 $M-H$ 曲线

为了弄清在相变温度以上样品是否完全处在 PM 态, 我们在图 7 中画出了 $1/M-T$ 曲线. 很明显, 样品 $x = 0.12$ 的曲线偏离线性关系, 而样品 $x = 0.15$ 的曲线用 Curie-Weiss 规律拟合得很好. 从图 8 给出的 ESR 谱可以看到, $x = 0.12$ 样品的 ESR 谱, 虽然在测量温区均为规范的顺磁线 (PL), 但温度从 300K

降低到 230K 时, 其峰值缓慢增加到最大, 而后随温度降低峰值缓慢减小. 而 $x = 0.15$ 样品的 ESR 表明, 当温度从 350K 降低到 110K 时, 其峰值均逐渐缓慢增大. 这些现象表明, $x = 0.12$ 样品在测量温区处于较复杂的状态而非单一的 PM 态, 仍残存一些 CO 态. 而 $x = 0.15$ 样品在测量温区为 PM 态. PM-FM 相变由于发生在 ESR 的测量温度低限以下, 在 ESR 谱中没有反映出来. 因此, 当 $x = 0.12$ 和 0.15 时, AFM/CO 态逐步融化, 在 $x = 0.12$ 时有少量 CO 相的残留, 随温度降低, 体系发生 PM-FM 相变.

4. 结 论

- 1) 当掺杂水平为 $0.00 \leq x \leq 0.08$ 时, 体系存在电荷有序 (CO) 相, AFM/CO 态共存于相变温度以下, 且随着 W 掺杂量的增加, 电荷有序温度 T_{CO} 增加.
- 2) $x = 0.04$ 时样品在低温下为 FM 相与 AFM/CO 相共存, 在 CO 相建立前、后均有 FM 从 PM 中分离出来.
- 3) AFM/CO 态不是纯粹的而是与微观 FM 态共

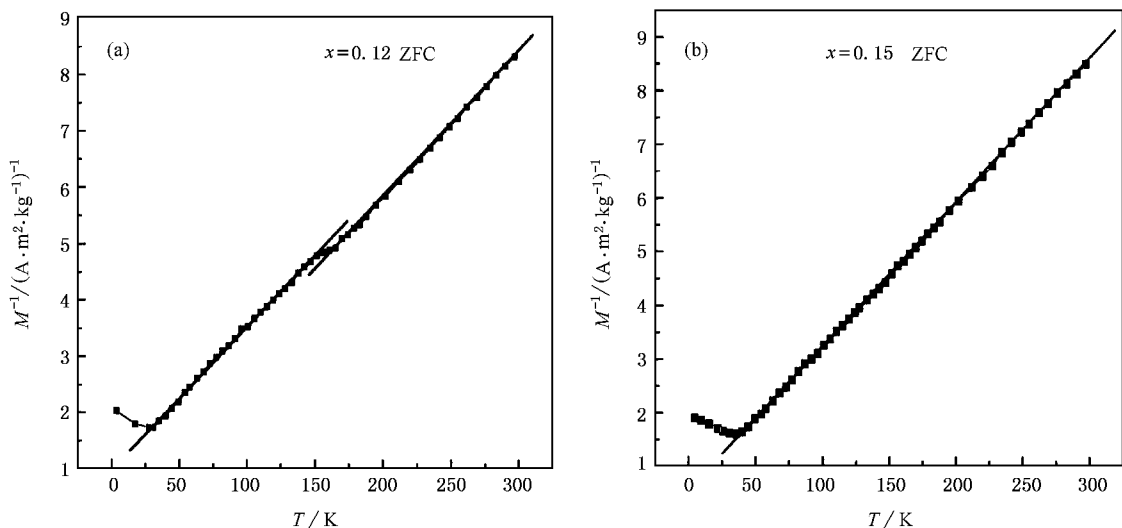


图 7 $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ 样品的 $1/M-T$ 曲线 (a) $x=0.12$, (b) $x=0.15$

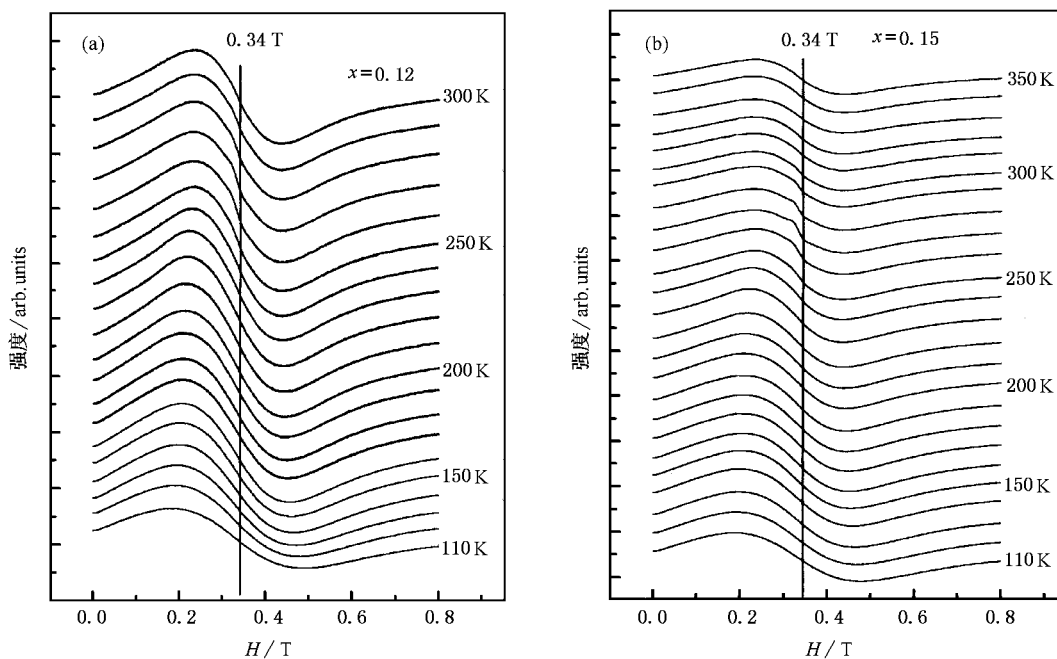


图 8 $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ 样品的 ESR 谱 (a) $x=0.12$, (b) $x=0.15$

存,这应该是 B 位掺杂 CO 系统与 A 位掺杂 CO 系统的区别,因为 B 位掺杂会减弱 Mn 离子的有序排列.

4) 当 $x \geq 0.12$ 时,CO 态融化,在极低温度下存在顺磁—铁磁 (PM—FM) 相变.

[1] Rao C N R, Anthony Arulraj, Cheetham A K *et al* 2000 *J. Phys. Condens. Matter* **12** R83

[2] Rao C N R and Cheetham A K 1997 *Science* **276** 911

[3] Adriana Moreo, Seiji Yunoki, Elbio Dagotto 1999 *Science* **283** 2034

[4] Liu N, Gao G Z, Tong W *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3168 [in Chinese] [刘宁、高贵珍、董伟等 2003 物理学报 **52** 3168]

- [5] Liu N , Xu S J , Guo H Y *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 912 (in Chinese) [刘 宁、徐素军、郭焕银 等 2005 物理学报 **54** 912]
- [6] Cai Z R , Liu N , Tong W *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 920 (in Chinese) [蔡之让、刘 宁、董 伟 等 2005 物理学报 **54** 920]
- [7] Wang Z H , Cai J W , Shen B G *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 757 (in Chinese) [王志宏、蔡建旺、沈保根 等 1999 物理学报 **48** 757]
- [8] Li G , Tang P , Sun X *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 505 (in Chinese) [李 广、汤 萍、孙 霞 等 1999 物理学报 **48** 505]
- [9] Cha L M , Zhang P X , Habermeier H U *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 498 (in Chinese) [茶丽梅、张鹏翔 H. U. Habermeier 等 2003 物理学报 **52** 498]
- [10] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
- [11] Millis A J 1998 *Nature* **392** 147
- [12] Millis A J , Littlewood P B , Shraiman B I 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 5144
- [13] Hejtmanek J , Jirak Z , Marysko M *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **60** 14057
- [14] Khomskii D I , Kugel K I 2001 *Europhys. Lett.* **55** 208
- [15] Ahn K H , Millis A J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 115103
- [16] Levy P , Parisi F , Polla G *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** 6437
- [17] Podzrov V *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 140406
- [18] Biswas A , Rajeswari M , Srivastava R C *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **63** 184424
- [19] Calderon M J , Millis A J and Ahn K H 2003 *Phys. Rev. B* **68** 100401
- [20] Raveau B , Maignan A , Martin C 1997 *J. Solid State Chem.* **130** 162
- [21] Vanitha P V , Arulraj A , Raju A R *et al* 1999 *Sci. , Ser. II b : Mec. , Phys. , Chim. , Astron.* **2** 595
- [22] Vanitha P V , Singh R S , Natarajan S *et al* 1998 *J. Solid State Chem.* **137** 365
- [23] Maignan A , Damay F , Barnabe A *et al* 1998 *Philos. Trans. R. Soc. London , Ser. A* **356** 1635

Influences of W doping at Mn site on magnetic structure of $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ System *

Guo Huan-Yin^{1)†} Liu Ning^{1)‡} Cai Zhi-Rang¹⁾ Zhang Yu-Heng²⁾

¹⁾ *Materials Research Laboratory , Suzhou College , Suzhou 234000 , China)*

²⁾ *Structure Research Laboratory , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China)*

(Received 6 April 2005 ; revised manuscript received 8 June 2005)

Abstract

The influences of W doping at Mn site on the magnetic structure of the charge-ordering system $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ are studied by the measurements of $M-T$ curves , $M-H$ curves and ESR spectra of polycrystalline samples of $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.04, 0.08, 0.12, 0.15$) are studied. The results show that when the doping amount is $0.00 \leq x \leq 0.08$, the charge-ordering (CO) phase exists in the system , the AFM/CO states coexist below the transition temperature , and the charge-ordering temperature T_{co} goes up with the increase of W doping content. For the sample of $x = 0.04$, FM phase and AFM/CO phases coexist at low temperature , and FM is separated from PM both before and after the formation of CO phase ; when $x \geq 0.12$, CO state melts , and the paramagnetism-ferromagnetism (PM-FM) transition exists at extremely low temperature.

Keywords : magnetic structure , charge ordering , melt , doping at Mn site

PACC : 7550L , 7210

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grand No. 19934003) , the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 001CB610604) and Natural Science Research Project for Institution of Higher Learning in Anhui Province (Grand No. 2005KJ234) .

† E-mail : guohy3680975@163.com