

SrMn_{0.5}Fe_{0.5}O₃ 的自旋玻璃态和过渡金属 离子价态的研究*

梅 焯¹⁾ 陈 亮¹⁾ 曹永珍¹⁾ 刘宝琴¹⁾ 何军辉^{1)†} 朱增伟²⁾ 许祝安²⁾

1)(扬州大学物理科学与技术学院,扬州 225002)

2)(浙江大学物理系,杭州 310027)

(2009 年 7 月 1 日收到;2009 年 10 月 22 日收到修改稿)

采用固相反应法制备了 SrMn_{0.5}Fe_{0.5}O₃ 陶瓷样品,并对样品的晶体结构,磁性和离子价态进行了系统的表征与分析. X 射线衍射谱的 Rietveld 拟合表明样品属于理想的立方钙钛矿型结构, Mn 离子和 Fe 离子随机占据 B 位的 O 八面体中心. X 射线光电子能谱表明 Mn 离子为 +3 和 +4 的混合原子价态, Fe 离子为 +3 价. 样品在大于 230K 的高温区域呈现 Curie 顺磁特性,在小于 230 K 的低温区域样品表现出自旋玻璃态行为,这种特性源于 Mn 离子和 Fe 离子之间的交换作用及自身价态和分布的不均匀性. 由于 Fe³⁺ 离子占据 O 八面体的中心,对顺磁区的 Mössbauer 谱测量表现为四级分裂.

关键词: 晶体结构, 价态, 顺磁, 自旋玻璃态

PACC: 7510N, 7520, 3365F

1. 引 言

近年来有关混合价态的钙钛矿锰氧化物的研究受到了广泛的关注. 已有的研究表明在钙钛矿锰氧化物体系中电荷-自旋-轨道有序-晶格自由度之间存在强烈的相互作用,由此诱发产生了有序化、相分离和磁相变等一系列有趣的物理现象. 为解释上述现象,目前已提出了很多理论模型,如双交换作用, Jahn-Teller 效应以及电声子耦合等,从不同的角度对于自旋玻璃、团簇玻璃、相分离、电荷有序等物理现象给出了不同的解释,从而使得有关钙钛矿锰氧化物体系的研究成为凝聚态物理领域的研究热点之一^[1-5].

B 位 Mn, Fe 等比例混合会产生出丰富而有趣的物理特性,使其成为研究的热点之一. Ueda 等^[6]采用激光脉冲沉积技术(PLD)制备了 B 位 Fe 和 Mn 离子部分有序的钙钛矿 LaFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ 薄膜样品,发现其 Curie 温度高达 380 K. De 等^[7]报道了多晶 LaMn_{0.5}Fe_{0.5}O₃ 块体在低温区场冷却(FC)和零场冷却(ZFC)磁化强度曲线明显分岔,出现了类团簇玻

璃特征. Bhome 等^[8]报道了在低温下合成的多晶 LaMn_{0.5}Fe_{0.5}O₃ 块体,其磁性随着退火温度不同有很大变化. Kolesnik 等报道了 SrMn_{1-x}Fe_xO₃ (0 < x < 1)在 Fe 低掺杂和高掺杂时样品表现为反铁磁有序, x = 0.5 时为自旋玻璃态,而且发现 Fe 离子在 SrMn_{0.5}Fe_{0.5}O₃ 中显 +3 和 +5 价. Lee 等利用固相烧结法合成的 SrMn_{1-x}Fe_xO₃ 样品,发现随着 x 的增加 Mn 离子和 Fe 离子都保持 +4 价. 而 Kang 等^[9-11]报道了 SrMn_{1-x}Fe_xO₃ 样品中 Mn, Fe 离子在都接近 +4 价,并且 Fe 离子没有出现 +3 和 +5 价. 所有这些报道都显示了 B 位 Mn, Fe 混合样品的复杂性,它们占据 B 位时的价态需要进一步研究. 由于 Mn, Fe 元素本身具有丰富多变的价态,本工作合成了 Mn, Fe 离子在 B 位等比例混合的 SrMn_{0.5}Fe_{0.5}O₃ 钙钛矿氧化物,并对其结构、磁性和离子价态进行了系统研究.

2. 实 验

采用固相烧结工艺制备了 SrMn_{0.5}Fe_{0.5}O₃ 陶瓷样品,将高纯的 SrCO₃, Mn₂O₃, Fe₂O₃ 粉末按化学计

* 国家自然科学基金(批准号:10634030)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jhhe@yzu.edu.cn

量配比充分混合,粉末充分研磨后在 900 °C 预合成 10h,预合成后再次充分研磨,压成直径 12.0 mm,厚度 3.0 mm 的圆片,最后在 1250 °C 下烧结 24 h 后制成陶瓷样品. 利用 Brooker 公司生产的 X 射线衍射仪(Cu 靶,波长 λ 为 0.154056 nm, $P = 40 \text{ kV} \times 40 \text{ Ma}$)对样品进行结构分析. 利用电子顺磁共振(ESR)(频率为 9.440721 GHz)技术测量了不同温度下的样品顺磁共振吸收谱并确定了 g 值. 利用 X 射线光电子能谱和 Mössbauer 谱研究了样品中 Mn, Fe 离子的价态. 利用超导量子干涉仪(SQUID)测量了样品磁化率随温度的变化关系.

3. 结果与讨论

图 1 为多晶样品 $\text{SrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 的室温 X 射线衍射谱及 Rietveld 拟合结果. 样品呈现出良好的结晶品质和单相特征. Rietveld 拟合表明样品具有立方晶胞($a = b = c = 3.843 \text{ \AA}$),空间群为 $Pm\bar{3}m$, $R_{\text{wp}} = 8.87\%$. 在样品的 X 射线衍射谱中没有观察到超晶格衍射峰,因此可以确定 $\text{SrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 中的 Mn 离子和 Fe 离子随机占据着 B 位.

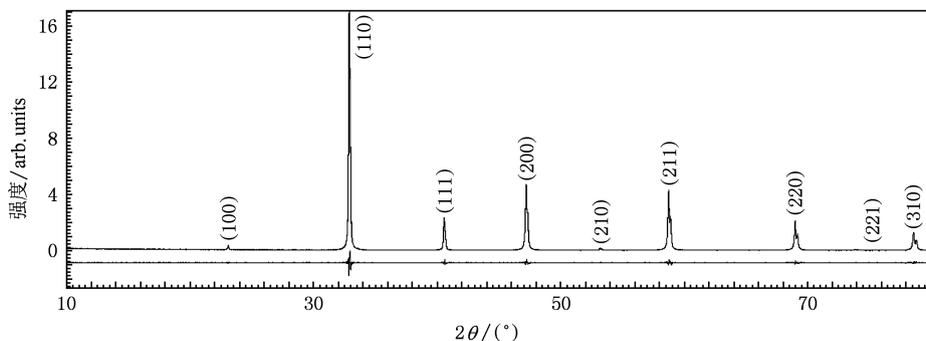


图 1 样品室温下的 X 射线衍射谱和 Rietveld 精修结果

图 2 为样品在 293 K 到 500 K 温度范围内的电子顺磁共振谱(ESR). 在整个测试温度区间都只出现单一的共振峰,这个峰是 Lorentz 线型的,根据顺磁公式 $h\nu = g\mu_B H$ (其中 h 为 Planck 常数, ν 为微波频率, g 为 Lande 因子, μ_B 为 Bohr 磁子, H 为外加磁场),计算得到不同温度下谱线对应的 Lande 因子 $g \approx 2.0$,说明随着温度的升高样品还是保持顺磁特性.

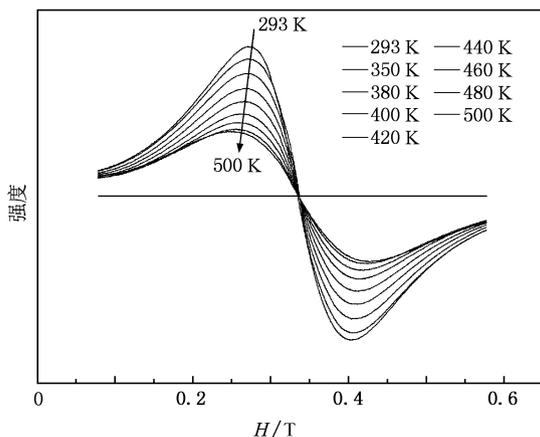


图 2 样品在 293—500K 的顺磁共振谱

实验的 g 值在整个顺磁温度范围内接近于 2,表明在顺磁状态下样品中存在只有自旋基态的 Fe^{3+} 离子. 由此我们也可以推断样品中不存在 Fe^{2+} . 因为若存在 Fe^{2+} 样品基态的 $g = 3.4$,与我们的实验值不符合. 另外 Fe^{2+} - Fe^{3+} 耦合会引起 g 移动和 ESR 曲线变宽,而在整个顺磁测温度范围 g 保持一个定值.

图 3 为样品 $\text{SrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 在外磁场为 $5/4\pi \times 10^5 \text{ A/m}$ 下的 ZFC 和 FC 下磁化强度随温度的变化关系. 在低温区 ZFC 和 FC 曲线出现明显的分岔,表明了低温区不是长程的磁有序态而是“玻璃”态. 这种“玻璃”态的典型特性是 ZFC 和 FC 的磁化率在低温下不重合,是超交换反铁磁作用与短程的双交换铁磁作用的相互竞争所导致的. 分析低温区的磁化率曲线,发现这种“玻璃”态的转变与自旋玻璃态转变并不完全一样,FC 曲线在低温下仍未达到饱和,同时 FC 与 ZFC 曲线在 ZFC 曲线的最高点以前就开始分岔,类似的这种“玻璃”态也出现在其他锰氧化物体系中,一般认为这是团簇玻璃态的转变^[12,13]. 这种团簇玻璃态是由于 Fe 离子的加入破坏了 Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+} 之间的双交换作用,同时说明

样品的磁性是非均匀的,低温区反铁磁相和铁磁相共存,即具有相分离的特征^[14].

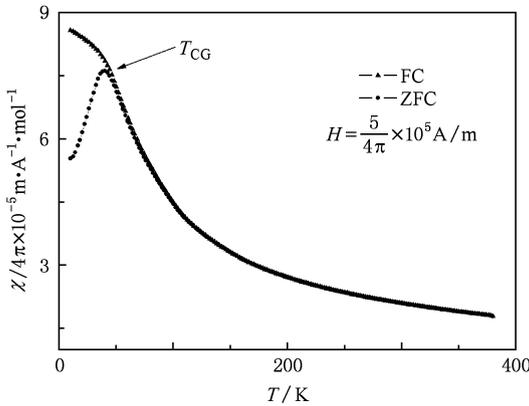


图3 磁化率随温度的变化关系, T_{CG} 是玻璃态转变温度

图4为磁化率的倒数 $1/\chi$ 与温度的依存关系以及利用 Curie-Weiss 公式 $\chi = C/(T - \theta)$ 的拟合结果. 结果表明样品在大于 230 K 的高温顺磁区域符合 Curie-Weiss 定律, 在小于 230 K 的低温区域明显偏离 Curie 顺磁行为. 根据 Langevin 提出关于物质的顺磁性经典理论, 在弱磁场下

$$\chi = C/T$$

$$\chi = M/H = N_g^2 J(J+1) \mu_B^2 / 3k_B T = N \mu_{\text{eff}}^2 / 3k_B T$$

$$\mu_{\text{eff}}^2 = 3k_B C/N$$

其中 k_B 为 Boltzmann 常数, C 为图4中拟合图线的斜率, N 表示单位体积内具有磁性离子的个数, 从一个原胞中的离子个数折算出单位体积内离子个数 $N = 1.76 \times 10^{22}$, 由此可得 $\mu_{\text{eff}}^2 = 3k_B C/N = 5.83 \mu_B$.

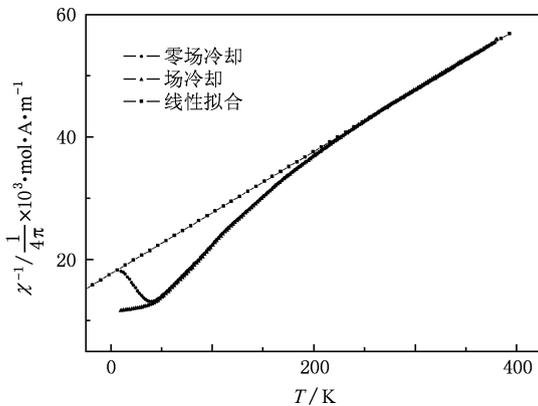


图4 磁化强度倒数 $1/\chi$ 与温度的关系, 直线是根据 Curie-Weiss 公式 $\chi = C/(T - \theta)$ 拟合得到的曲线

假设样品仅仅包含 Mn^{3+} ($S=2$) 和 Fe^{3+} ($S=3/2$)

离子, 我们可以计算样品 $\text{SrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 的理论磁矩 $\mu_{\text{so}}^2 = 0.5\mu_{\text{Mn}}^2 + 0.5\mu_{\text{Fe}}^2 = 5.43\mu_B$. 而 Mn^{4+} ($S=3/2$) 和 Fe^{2+} ($S=2$) 混合时, 理论磁矩 μ_{so}^2 为 $4.42\mu_B$. 把实验得到的样品的磁矩与 $\text{Mn}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ 混合的理论磁矩的比较表明, 样品中 Mn 离子和 Fe 离子主要处于三价高自旋态. 拟合得到的 Weiss 温度 $\theta = -175 \text{ K}$, 说明样品中存在反铁磁相互作用^[8].

$\text{SrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 样品在低温下出现了团簇玻璃态, 而 B 位同样具有等比例的 Mn 和 Fe 离子的 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 母体化合物中, Mn 和 Fe 离子表现出稳定的正三价, De 等^[7]报道了 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 的团簇玻璃态来自 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 之间的不同竞争机理. 由于钙钛矿氧化物中强烈的 Hund 耦合作用, Mn 离子和 Fe 离子 d 轨道电子处于相同的自旋态, 而在八面体晶场地作用下, d 轨道进一步劈裂为 t_{2g} 态和 e_g 态, 按照能量递增顺序依次为: $t_{2g\uparrow}$, $e_{g\uparrow}$, $t_{2g\downarrow}$, $e_{g\downarrow}$, 其中 $t_{2g\uparrow}$ 是全满的, $t_{2g\downarrow}$ 和 $e_{g\downarrow}$ 是空的, $e_{g\uparrow}$ 最多能同时容纳 2 个电子. 在 $\text{SrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 样品中可能存在如下几种可能的交换作用: $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$, $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$, $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$, 其中 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ 之间存在强烈的超交换作用, 使系统呈反铁磁性, 而 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 之间存在强烈的双交换作用, 使系统呈铁磁性, 所以样品中存在铁磁性和反铁磁性的相互竞争且分布不均匀, 导致了团簇玻璃态的产生.

图5是 $\text{SrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 化合物中 Fe2p 和 Mn2p 芯轨道能级的 X 射线光电子能谱 (XPS). Fe 和 Mn 离子的 XPS 谱揭示了源自自旋轨道耦合作用的常见的二重光谱结构. 图5(a)中 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 的结合能为 724.5 eV, 在它的峰点处没有发现肩峰但在 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 主峰以上 8.4 eV 处发现了卫星峰, 这个卫星峰是 Fe 原子氧化态的特征. 由于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 具有不同的 d 轨道电子特征, 分别会在距 $2p_{3/2}$ 最高峰 6 eV 和 8 eV 的地方出现卫星峰, 样品 $\text{SrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 中 Fe2p 芯轨道结构表明 Fe 主要是 +3 价. 如图5(b)所示, $\text{Mn}2p$ 态谱线劈裂为 $\text{Mn}2p_{1/2}$ 和 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 双峰, $\text{Mn}2p_{3/2}$ 的主峰对应的电子结合能为 641.8 eV, 与 $2p_{1/2}$ 主峰的间距为 11.65 eV, 在它的峰点处发现了肩峰但无卫星峰, 说明 Mn 离子是多价态的. 由标准的 Mn 元素的 XPS 谱线可知, 在氧化物 MnO_2 和

Mn_2O_3 中 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 的 $2p_{3/2}$ 态结合能分别为 642.1 和 641.6 eV, 而在 MnO 中 Mn^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 结合能为 640.6 eV. 由结合能的大小可以定性的推断 Mn 离子在 $\text{SrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 化合物中以 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的形式存在^[15,16]. 根据电荷守恒原理, 可以预计在合成样品中应存在一定程度的 O 空位. Lee 和 Kang

等通过测量 $\text{SrMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 样品的 X 射线吸收谱 (XAS), 并利用 Fe^{4+} 离子与 Mn^{3+} 离子是等电子体来说明随着 x 的增加 Fe 离子接近 +4 价, 但是他们并没有测量 Mn 离子和 Fe 离子等比例时的吸收谱. 此外试验中我们没有对样品进行 O_2 气氛下退火处理, 这是造成试验结果有差别的原因.

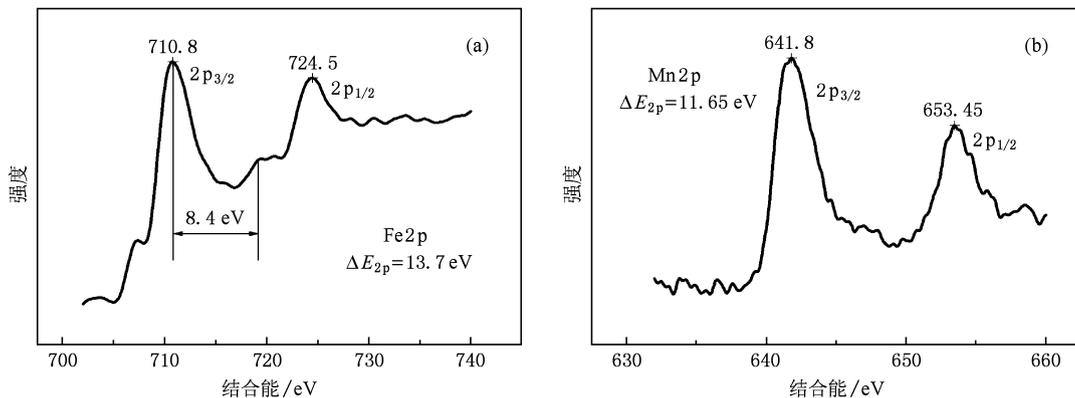


图5 室温下 Fe2p 和 Mn2p 的 XPS 图谱 (a) Fe2p, (b) Mn2p

为了进一步研究 Fe 离子在 $\text{SrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 中的氧化价态, 我们测量了样品常温下的 Mössbauer 谱. 如图 6 所示, Mössbauer 谱表示透过吸收体的 γ 射线强度与放射源相对吸收体运动的瞬时速度之间的函数关系. 根据同质异能移, 四极分裂等参数来确定矿物中 Fe 的价态. 本实验中使用的 Mössbauer 谱仪放射源为 $^{57}\text{Co}/\text{Pd}$, 采取透射几何条件测谱. Mössbauer 谱采用高纯 $\alpha\text{-Fe}$ 箔进行速度标定, 分析采用基于遗传算法的 MössWinn 3.0 软件, 所有的谱线均采用 256 道进行拟合. 图中常温谱由两套四极双峰构成, 其参数见表 1, 在常温下 Mössbauer 谱可以用双峰进行拟合. 在温度为 300 K 时,

Mössbauer 谱表现为顺磁双峰, 表明 Fe 离子为三价高自旋态. Fe 核外 3d 轨道上有 5 个电子, 处于八面体的配位场中, 配位场降低了体系的对称性, 因此呈高自旋排列^[17].

表 1 室温 (300 K) 下的 Mössbauer 谱参数

区域	IS/mm·s ⁻¹	QS/mm·s ⁻¹	线宽/mm·s ⁻¹
79.7%	0.12(1)	0.72(3)	0.52(7)
20.3%	-0.22(3)	0.48(6)	0.30(8)

IS: 同质异能移 (相对于 $\alpha\text{-Fe}$), QS: 四极分裂.

4. 结 论

利用传统的固相烧结法成功制备了 $\text{SrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 样品. Rietveld 拟合和结构精修结果表明形成了比较好的单相, B 位等比例的 Mn 离子和 Fe 离子随机分布氧八面体中心, 明确 $\text{SrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 样品属于立方晶系 ($a = b = c = 3.843 \text{ \AA}$), 空间群为 $Pm3m$. 实验结果表明 $\text{SrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 中 Mn 离子表现为 +3 和 +4 价, Fe 为 +3 价, 并不是 Lee 和 Kang 等报道的 Fe 和 Mn 都是属于 +4 价. 样品在 293—500 K 表现顺磁态, 小于 230 K 的低温区域存在铁磁性和反铁磁性共存, Fe^{3+} , Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间的交换作用及他们自身价态和分布的不均匀性导致了低温区域团簇玻璃态的行为. 通过 Mössbauer 谱测量, 进一步验证 Fe 为

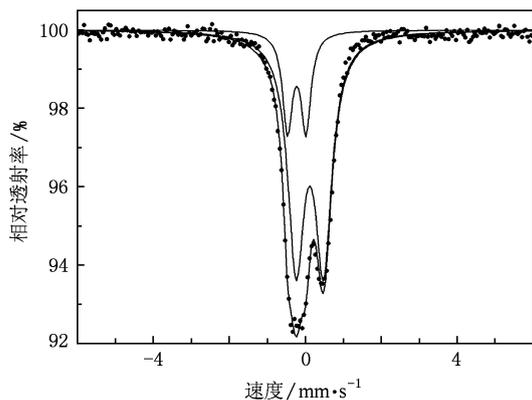


图6 样品常温下的 Mössbauer 谱

+3 价高自旋态, 谱线表现为四级分裂也说明形成了 MnO_6 相联系的 FeO_6 八面体.

-
- [1] Tokura Y, Nagaosa N 2000 *Science* **288** 462
- [2] Dagotto E, Hotta T, Moreo A 2001 *Phys. Rep.* **344** 1
- [3] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
- [4] Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B I 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 5144
- [5] Lu Y, Li Q A, Di N L, Cheng Z H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1520 (in Chinese) [鲁毅、李庆安、邸乃力、成昭华 2003 物理学报 **52** 1520]
- [6] Ueda K, Muraoka Y, Tabata H, Kawai T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 512
- [7] De K, Thakur M, Manna A, Giri S 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 013908
- [8] Bhame S D, Joseph Joly V L, Joy P A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 054426
- [9] Kolesnik S, Dabrowski B, Mais J, Brown D E, Feng R, Chmaissem O, Kruk R, Kimball C W 2003 *Phys. Rev. B* **67** 144402
- [10] Lee H J, Kim G, Kang J S, Dabrowski B, Han S W, Lee S S, Hwang C, Jung M C, Shin H J, Lee H G, Kim J Y, Min B I 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 09G523
- [11] Kang J S, Lee H J, Kim G, Kim D H, Dabrowski B, Kolesnik S, Lee H, Kim J Y, Min B I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 054434
- [12] Maignan A, Martin C, Damay F, Raveau B, Hejtmanek J 1998 *Phys. Rev. B* **58** 2758
- [13] Freitas R S, Ghivelder L, Damay F, Dias F, Cohen L F 2001 *Phys. Rev. B* **64** 144404
- [14] Han L A, Chen C L, Dong H Y, Wang J Y, Gao G M, Luo B C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 0541 (in Chinese) [韩立安、陈长乐、董慧迎、王建元、高国棉、罗炳成 2008 物理学报 **57** 0541]
- [15] Bi L, Taussig A R, Kim H S, Wang L, Dionne G F, Bono D, Persson K, Ceder G, Ross C A 2008 *Phys. Rev. B* **78** 104106
- [16] Deng J G, Zhang L, Dai H X, He H, Au C T 2009 *J. Mol. Catal. A: Chem.* **299** 60
- [17] Han W, Chang S Q, Dai Y D, Chen D, Huang Y J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2493 (in Chinese) [韩薇、常树全、戴耀东、陈达、黄彦君 2008 物理学报 **57** 2493]

Spin-glass behavior and valence states of transition-metal ions of $\text{SrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ *

Mei Ye¹⁾ Chen Liang¹⁾ Cao Yong-Zhen¹⁾ Liu Bao-Qin¹⁾ He Jun-Hui^{1)†}
Zhu Zeng-Wei²⁾ Xu Zhu-An²⁾

1) (College of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

2) (Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 17 July 2009; revised manuscript received 22 October 2009)

Abstract

Polycrystalline perovskite $\text{SrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ has been synthesized by solid state reaction method. The crystal structure, magnetic properties and valence states of Mn and Fe ions have been investigated. X ray diffraction (XRD) and subsequent Rietveld refinement confirmed that $\text{SrMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ is found to be a primitive cubic crystal structure, Mn and Fe atoms randomly occupy the center of oxygen octahedron. Also with the measure of XPS which indicates that Mn ions show trivalent and tetravalent state, while Fe ions are in trivalent state. Paramagnetic phase was observed in high temperature (> 230 K), the spin-glass behavior at low temperature (< 230 K) may caused by the partial ordering of magnetic ions and by the charge disproportion between Mn and Fe ions. The Mössbauer spectra measured in the paramagnetic region exhibit the quadrupole splitting resulting from Fe^{3+} ions located in the octahedral sites.

Keywords: crystal structure, valence, paramagnetic phase, spin-glass

PACC: 7510N, 7520, 3365F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10634030).

† Corresponding author. E-mail: jhhe@yzu.edu.cn