

La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{1-x}V_xO₃ 体系的有序相和 再入型自旋玻璃行为研究*

刘 宁^{1)2)†} 严国清²⁾ 毛 强²⁾ 王桂英²⁾ 郭焕银²⁾

1) (安徽科技学院理学院, 凤阳 233100)

2) (宿州学院安徽省高校自旋电子与纳米材料重点实验室培育基地, 宿州 234000)

(2009 年 11 月 11 日收到; 2009 年 12 月 20 日收到修改稿)

通过对 La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{1-x}V_xO₃ ($x=0.05, 0.10, 0.134, 0.20$) 体系的 $M-T$ 曲线、 $\rho-T$ 曲线、ESR 谱的测量, 研究了 Mn 位掺 V 对 La_{0.3}Ca_{0.7}MnO₃ 体系电荷序和自旋序的影响. 结果表明, 当 $0.05 \leq x \leq 0.134$ 时, 体系存在电荷有序 (CO) 相, 其自旋序随温度降低发生顺磁 (PM)-电荷有序 (CO)-反铁磁 (AFM) 变化. 当 $x=0.20$ 时, CO 相逐步融化, 在 40 K 发生自旋玻璃转变, 表现出再入型的自旋玻璃行为, 低温下的基态存在着多种复杂的磁相互作用之间的竞争机理.

关键词: 电荷有序, 自旋序, 相分离, 再入型自旋玻璃行为

PACC: 7525, 7550L

1. 引 言

钙钛矿锰氧化物中的庞磁电阻 (colossal magnetoresistance, CMR) 效应和电荷有序 (charge ordering, CO) 现象已成为材料科学领域中一个很重要的研究对象. 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. 尽管人们已经对这类锰氧化物材料进行了广泛而深入的研究^[1,2], 但是一些基本的物理机理问题 (如 CMR 效应和电荷有序态产生的微观机理) 仍不是很清楚. 在 La_{1-x}Ca_xMnO₃ 体系中, 当 Ca²⁺ 离子掺杂量为 $0.5 \leq x \leq 0.875$ 时, 该体系在低温下会出现电荷、自旋和轨道有序态^[3]. 很多实验结果表明, 伴随着电荷有序相变的发生, 体系的电磁特性及晶格都会出现异常变化. 例如, 随着温度的降低, 电阻率在电荷有序相变温度 T_{CO} 处急剧增大^[4], 比热容在 T_{CO} 附近发生突变^[5], 晶格常数也在 T_{CO} 处发生极大变化^[6].

在 Mn 位掺磁性阳离子 (如 Cr, Co, Ni, W 或 Ru) 是融化 CO 相的有效方法^[7-11], 由于 V⁵⁺ 的半

径与 Mn^{3+}/Mn^{4+} 离子相差不大, 用 V 替代母体锰氧化物 La_{0.3}Ca_{0.7}MnO₃ 中的 Mn ($0.05 \leq x \leq 0.20$), 研究随 V 浓度的增加电荷序和自旋序的变化过程. 结果表明: 当 $0.05 \leq x \leq 0.134$ 时, 体系存在电荷有序 (CO) 相, 自旋序随温度降低发生顺磁 (PM)-电荷有序 (CO)-反铁磁 (AFM) 变化. 当 $x=0.20$ 时, 电荷有序融化, 体系出现再入型自旋玻璃行为.

2. 实 验

采用固相反应法制备了 La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{1-x}V_xO₃ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) 多晶样品. 制备过程如下: 将高纯度的 La₂O₃ 在 650 °C 下脱水 8 h (因为 La₂O₃ 极易吸潮), 与高纯度的 CaCO₃, MnO₂, VO₃ 化学试剂按名义组分进行配料, 充分混合和研磨后, 在 1000 °C 预烧 12 h, 自然冷却后, 取出样品仔细研磨, 分别在 1100, 1200 °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, 在 1310 °C 烧结 48 h, 最后切割成长条块状样品.

样品的粉末 X 射线衍射在日本玛珂 18 KW 衍射仪 (MXP18AHF) 进行, 采用 Cu-K α 射线 ($\lambda = 0.1542$ nm). $M-T$ 曲线的测量使用的是 Lake shore 公司生产

* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 19934003), 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 001CB610604, 2007CB925001), 安徽省教育厅自然科学研究重点项目 (批准号: KJ2010A074) 资助的课题.

† E-mail: liuning_szs@163.com

的 M-9300 振动样品磁强计 (VSM), 在零场中将样品冷却到 5 K, 再在 0.5 T 的磁场下升温测量. 电子自旋共振谱 (ESR) 的测量在 BRUKER ER-200D 共振谱仪上进行, 使用的是粉末样品, 微波频率为 9.61 GHz, 测量谱为微分吸收谱, 测量温区为 110—300 K, 样品零场下的电阻率用标准的四引线法测量.

3. 结果与讨论

样品的 XRD 测量结果表明, 对 $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) 体系, 当 $x \leq 0.20$ 时, 所有样品都是单相正交结构.

3.1. 电荷序和自旋序

样品的磁化率-温度曲线 ($M-T$) 如图 1 所示. 由图 1 可见, 1) $x = 0.05, 0.10, 0.134, 0.20$ 样品的零场冷却 ZFC 曲线均有明显的峰值温度和 Néel 温度

度, 这是电荷有序相的明显标志, 表明所有样品均经历了顺磁—电荷有序—反铁磁 (PM—CO—AFM) 的相变过程. 240, 237, 230, 220 K 分别是这四个样品的电荷有序相变温度 T_{CO} , 187, 193, 194, 196 K 分别是这四个样品的 Néel 温度 T_{N} . 2) 样品的加场冷却 FC 曲线在 T_{CO} 以下与 ZFC 曲线明显不同, 随着温度降低持续升高. 3) 对 $x = 0.20$ 样品, 在经历了 PM—CO—AFM 相变过程之后, 低温区的 40 K 附近再次出现峰值.

样品零场下的电阻率-温度 ($\rho-T$) 曲线如图 2 所示. 由图 2 可见, 对 $x = 0.05, 0.10, 0.134$ 样品, 输运行为在整个测量温区呈现绝缘行为, 分别在 240, 237, 230 K 附近出现弯折点, 这与电荷有序相变温度 T_{CO} 相一致. 对 $x = 0.20$ 样品, $\rho-T$ 曲线在整个测量温区依然呈现绝缘行为, 没有出现弯折点, 预示着当掺杂量 $x = 0.20$ 时, 体系的 CO 相融化, 呈现的是顺磁或反铁磁背景.

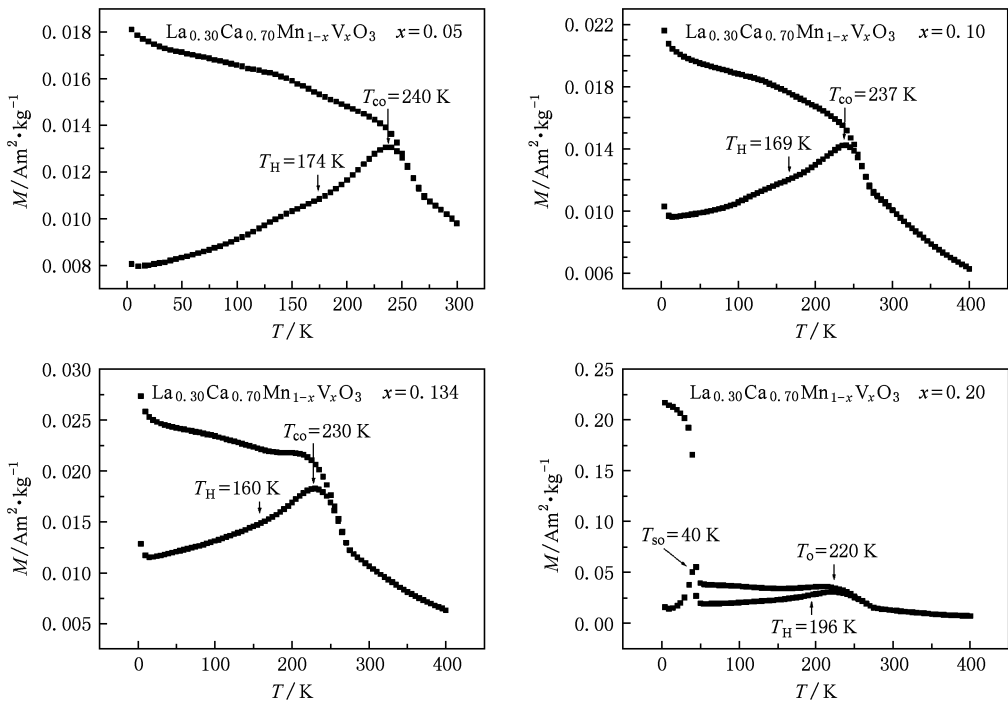


图 1 $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$) 系列样品的 $M-T$ 曲线

体系的电荷序主要决定于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的比例. 对于 $x = 0.05, 0.10, 0.134$ 样品, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} < 50\%$, 处在电荷有序相. T_{CO} 温度以上电荷和自旋都是无规排列的; T_{CO} 处 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 电荷有序排列, 但自旋依然是无规排列的; 随着温度降低, 在电荷有序建立的同时, 体系的自旋涨落从铁磁 (FM) 性的

转变为反铁磁 (AFM) 性的, T_{N} 温度以下 AFM 序建立. 随着掺杂量从 0.05 提高到 0.134, V^{5+} 与 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子半径的差别越来越大, 影响了 CO 相的稳定, 使得 T_{CO} 向低温移动. $x = 0.20$ 时, Mn^{3+} 离子数量增加, Mn^{4+} 离子数量减少, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} > 50\%$, 电荷有序相融化, 但样品存在 $T_{\text{CO}}, T_{\text{N}}$ 的事实表明, 在

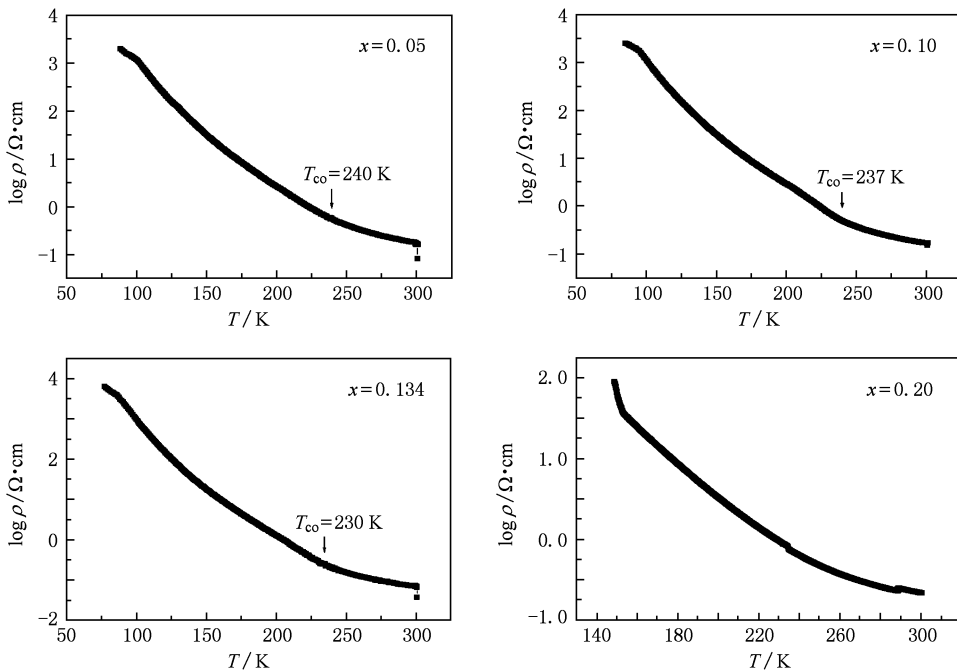


图2 $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) 系列样品的 ρ - T 曲线

CO 相的融化过程中有部分 CO 相残留在样品中。

样品的加场冷却 FC 曲线在 T_{CO} 以下随着温度降低持续升高,这一方面说明 $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) 体系的 CO 相是被 V 分割成的团簇中的电荷有序. 另一方面也表明体系的团簇中存在多相共存现象,自旋序很容易在磁场的作用下由反铁磁性排列转变为铁磁性排列。

体系自旋序的变化与掺杂引起的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 比例的变化以及占位情况密切相关. 早在 1955 年, Wollan 和 Koehler^[12] 就用中子衍射研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 样品,比较系统地分析了几种可能的磁结构,以及 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的占位情况,给出了各种可能的自旋序示意图. 根据 Wollan 和 Koehler 的结论,对 $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) 体系 Mn^{3+} , Mn^{4+} 随 x 的变化情况进行了计算,得出 Mn^{3+} , Mn^{4+} 随 x 的变化情况如表 1 所示. 对 $x = 0.05$ 样品, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的比例为 0.35/0.60,包括 54% 的 C 型反铁磁,其原胞中的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 是有序排列的(C 型反铁磁中 Mn^{3+} , Mn^{4+} 的排列和自旋情况如图 3 所示). 在剩下的 46% 原胞中,任何一个 Mn^{4+} 被 Mn^{3+} 替代,都将破坏有序排列,导致这个原胞中的自旋是无序的. 对 $x = 0.10$ 样品, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的比例为 0.40/0.50,包括 41% 的 C 型反铁磁,以及 59% 的 Mn^{3+} 对 Mn^{4+} 的无规替代,较大比例无规替代造

成的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间的双交换作用将形成 FM 性,因此 $x = 0.10$ 样品的磁性比 $x = 0.05$ 样品略有增强. 对 $x = 0.134$ 样品, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的比例为 0.433/0.433,是完全的 CO 相,但这种 CO 相是在被 V 分割成的团簇中的电荷有序,属于短程行为,体系低温下虽为 C 型反铁磁,但也有部分 PM 成分. 对 $x = 0.20$ 样品, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的比例为 0.50/0.30,CO 相融化,有一部分 CO 相残留在体系中,因而体系低温下的自旋态表现为铁磁态与反铁磁态的竞争,在 40 K 左右出现再入型自旋玻璃行为。

表 1 $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$) 体系 Mn^{3+} , Mn^{4+} 随 x 的变化情况

x	0.00	0.05	0.10	0.134	0.20
Mn^{3+}	0.30	0.35	0.40	0.433	0.50
Mn^{4+}	0.70	0.60	0.50	0.433	0.30

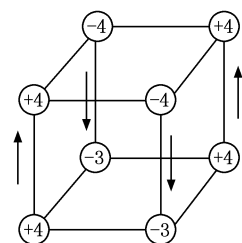


图3 C 型反铁磁 Mn^{3+} , Mn^{4+} 占位示意图

3.2. 再入型自旋玻璃行为

从图 1 还可以看到,在 250 K 左右,所有样品的 ZFC 曲线和 FC 曲线开始出现分岔现象,这是因为体系在低温处出现了铁磁和反铁磁不均匀团簇的共存,这种反铁磁不均匀团簇的出现可能是导致磁化曲线分岔的主要原因.值得注意的是, $x=0.20$ 样品的磁化曲线比较特别:就 ZFC 曲线而言,220 和 40 K 都出现了明显的峰值,在 220 K 处的峰值对应于电荷有序温度 T_{CO} ,此时出现反铁磁有序相. Néel 温度 T_N 以下自旋、电荷和 e_g 轨道的有序表现为 C 型反铁磁结构,此时反铁磁在竞争中占优势.随温度进一步降低,磁化强度变化趋于平缓,这可能是由于样品中反铁磁相与铁磁相平衡的结果,从而导致铁磁相与反铁磁相的共存.当温度进一步降至 40 K 时,出现了自旋玻璃态的转变,ZFC 曲线和 FC 曲线分岔现象变得更加明显,ZFC 曲线上出现一个尖峰,这是自旋玻璃态的一个明显特征^[13],峰值对应于低温下自旋玻璃转变温度 T_{SG} . FC 曲线随着温度的降低磁化强度突然增大,低于 40 K 后磁化强度增大趋于平缓,但没有达到饱和,整体上表现为反铁磁性.

与 $x=0.20$ 样品类似的现象在 $Sm_{0.85}Ca_{0.15}MnO_3$, $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ 样品中曾有发现^[14,15].这一自旋玻璃转变是在反铁磁有序温度 T_N 下发生的,即这种自旋玻璃转变是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,使得长程有序态变为磁无序态或短程磁有序态.这

也说明 $x=0.20$ 样品低温下出现自旋玻璃态与铁磁相、反铁磁相的共存^[16-19].

3.3. 相分离

为了研究体系的微观磁性,测量了体系从 100 到 350 K 的电子自旋共振谱 (ESR),如图 4—7 所示.

由图 4 可见,对 $x=0.05$ 样品,ESR 谱在整个测量温区是 $g \sim 2$ 的顺磁共振线.当温度从 300 K 下降到 240 K,共振信号的强度逐渐增强;当温度从 240 K 下降到 110 K,共振信号的强度逐渐减弱.显然,

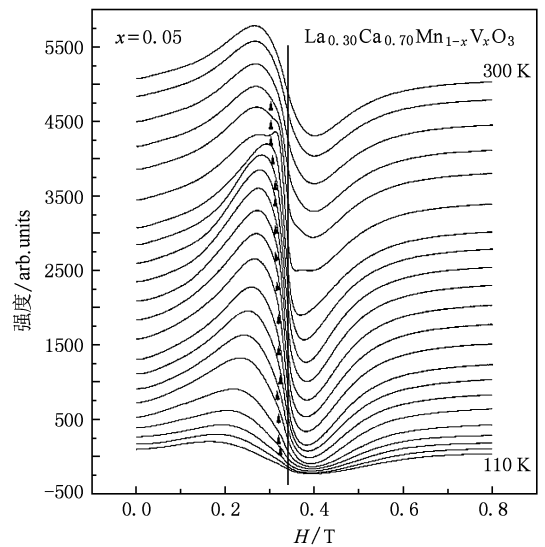


图 4 $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{1-x}V_xO_3$ ($x=0.05$) 样品的 ESR 谱

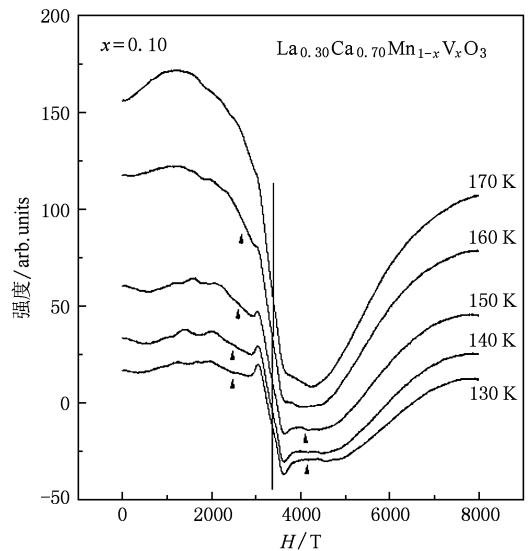
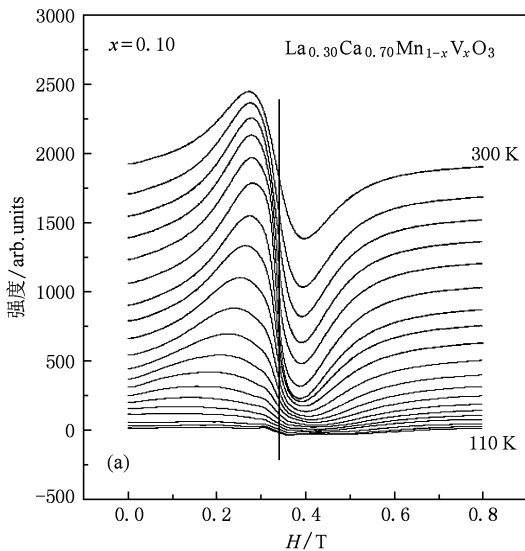


图 5 (a) $La_{0.3}Ca_{0.7}Mn_{1-x}V_xO_3$ ($x=0.10$) 样品的 ESR 谱; (b) 130—170 K 的放大

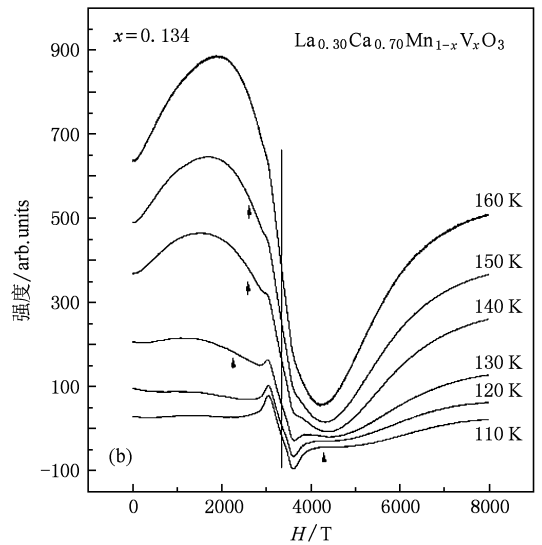
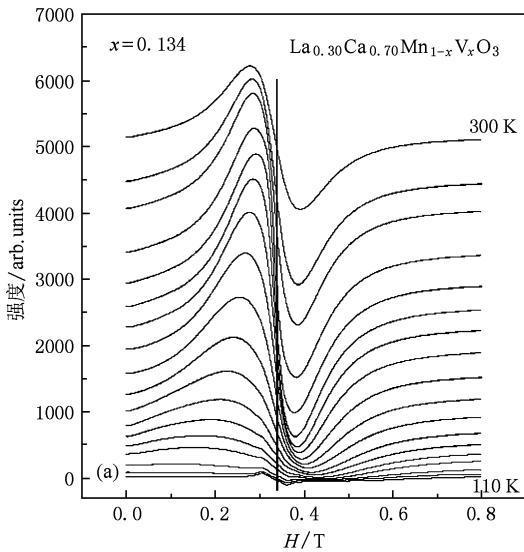


图 6 (a) $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0.134$) 样品的 ESR 谱; (b) 110—160 K 的放大

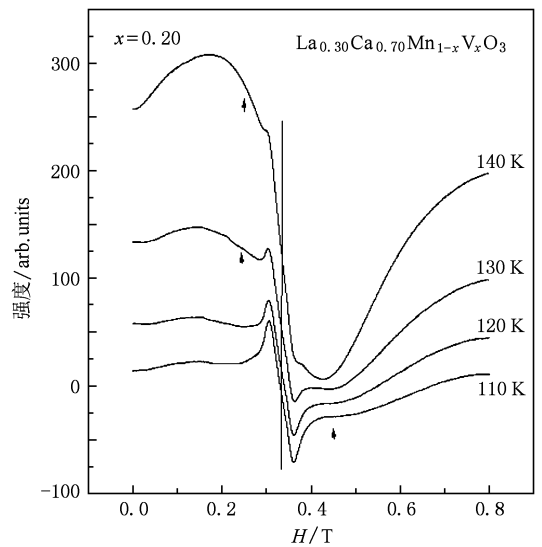
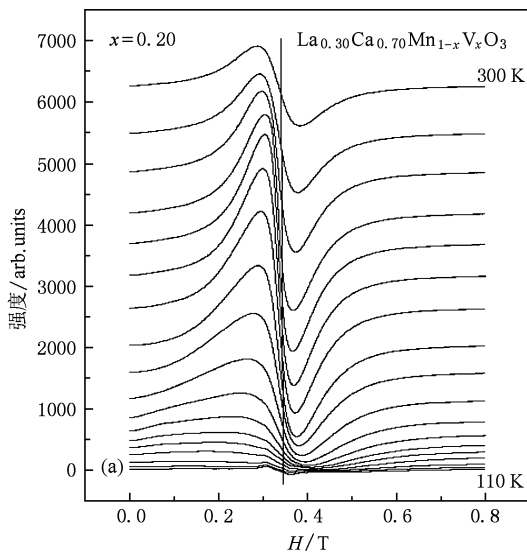


图 7 (a) $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0.20$) 样品的 ESR 谱; (b) 110—140 K 的放大

T_{CO} 温度以下 PM 共振线强度的减弱是由于反铁磁线的逐渐生长, 导致只有 AFM 转变剩余的 PM 部分对 ESR 有贡献, 若 T_{CO} 以下是 FM 相, 其共振线强度应随温度降低逐渐增强或保持不变. 由图 5, 6 可见, 对 $x=0.10, 0.134$ 样品, ESR 曲线与 $x=0.05$ 样品类似, 随着温度从 300 K 下降, ESR 谱线强度经历的增强—减弱过程预示着自旋序经历了 PM—CO—AFM 的变化, 放大部分表明这两个样品分别在 170—130 K, 160—110 K 之间出现了比较微弱的铁磁共振线和反铁磁共振线, 说明在低温反铁磁背景下存在少量铁磁成分. 由图 7 可见, 对 $x=0.20$ 样品, ESR 曲线在测量温区基本上是顺磁线, 但低温下有少量铁磁成分和反铁磁成分. 尤其值得注意的

是, 当温度从 300 K 下降到 230 K, 共振信号的强度逐渐加强; 当温度从 230 K 下降到 110 K, 共振信号的强度逐渐减弱. 它说明虽然 CO 相融化了, 但仍然有部分 CO 相残留在 AFM 背景中.

值得注意的是, 对 $x=0.05$ 样品, 在 $T_{\text{CO}}=240$ K 以上, 伴随着顺磁线, 有弱的 $g > 2$ 的 FM 信号出现在低场, 一直保持到低温, 说明体系中存在 Mn^{3+} 次晶格或 Mn^{4+} 次晶格的短程铁磁序, 并且在高于 T_{CO} 的温度从顺磁相中分离出来. 在 ESR 实验中, 随温度降低, 分离相的 FM 信号从 PM 背景出现, 这个过程相当于加场冷却. 作用在 Mn^{3+} 上的 FM 共振线上场包括: 外场 H , Mn^{3+} 次晶格的内场 H_A 和 Mn^{4+} 次晶格作用在 Mn^{3+} 的内场 H_B , 共振场可以写为 $H_s =$

$H + H_A - H_B$ (对 Mn^{4+} 次晶格类似), 由于 Mn^{3+} 次晶格的内场 H_A 大于 Mn^{4+} 次晶格作用在 Mn^{3+} 的内场 H_B , 所以 Mn^{3+} 次晶格的 FM 共振线在比 $g \sim 2$ 的顺磁线低的外场下出现.

4. 结 论

1. 当 $0.00 \leq x \leq 0.134$ 时, 体系存在电荷有序

(CO)相, 体系自旋序随温度降低发生顺磁 (PM) — 电荷有序 (CO) — 反铁磁 (AFM) 变化.

2. 当 $x = 0.20$ 时, CO 相逐步融化, 在 40 K 出现了自旋玻璃转变, 且表现出再入型的自旋玻璃行为, 表明该样品低温下的基态存在着多种复杂的磁相互作用之间的竞争机理.

3. 当 $x = 0.05$ 时, 短程铁磁序从顺磁背景中分离出来.

- [1] Venimadhav A, Hedge M S, Prasad V, Subramanyam S V 2000 *J. Phys.* **33D** 2921
- [2] Kida N, Tonouchi M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 115
- [3] Mori S, Chen C H, Cheong S W 1998 *Nature* **392** 473
- [4] Ibarra M R, de Teresa J M, Blasco J 1997 *J. Phys. Rev.* **56B** 8252
- [5] Fernandez-Diaz M T, Martinez J L, Alonso J M 1999 *Phys. Rev.* **59B** 1277
- [6] Ramirez A P, Schiffer P, Cheong S W 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 3188
- [7] Raveau B, Maignan A, Martin C 1997 *J. Solid State Chem.* **130** 162
- [8] Vanitha P V, Arulraj A, Raju A R 1999 *Acad. C. R. Sci. Ser. II b: Mec., Phys., Chim. Astron.* **2** 595
- [9] Vanitha P V, Singh R S, Natarajan S 1998 *J. Solid State Chem.* **137** 365
- [10] Maignan A, Damay F, Barnabe A 1998 *Philos. Trans. R. Soc. London* **A356** 1635
- [11] Guo H Y, Liu N, Cai Z R, Zhang Y H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 865 (in Chinese) [郭焕银、刘宁、蔡之让、张裕恒 2006 物理学报 **55** 865]
- [12] Wollan E O, Koehler W C 1955 *Phys. Rev.* **100** 545
- [13] Mydosh J A 1993 *Spin Glass: An Experimental Introduction* (London: Taylor and Francis)
- [14] Liu N, Yan G Q, Cai Z R 2006 *Chin. Sci. Bull.* **51** 770
- [15] Yu J, Zhang J C, Cao G X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1914 (in Chinese) [俞坚、张金仓、曹桂新 2006 物理学报 **55** 1914]
- [16] Wang S P, Zhang J C, Cao G X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 367 (in Chinese) [王仕鹏、张金仓、曹桂新 2006 物理学报 **55** 367]
- [17] Cao S X, Gao K, Kang B J, Shu M M, Yu L M, Yuan S J, Zhang J C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3309 (in Chinese) [曹世勋、高湑、康保娟、舒苗苗、郁黎明、袁淑娟、张金仓 2009 物理学报 **58** 3309]
- [18] Cheng X W, Gao Y Z, Li X, Liu Y, Long X, Yu Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2018 (in Chinese) [程兴旺、高院玲、李祥、刘颖、龙雪、于宙 2009 物理学报 **58** 2018]
- [19] Li X J, Wang Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6482 (in Chinese) [李晓娟、王强 2009 物理学报 **58** 6482]

Research on order phase and second-entering-type spin glass behavior of $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ system^{*}

Liu Ning^{1)2)†} Yan Guo-Qing²⁾ Mao Qiang²⁾ Wang Gui-Ying²⁾ Guo Huan-Yin¹⁾

1) (College of sciences, Anhui Science and Technology University, Fengyang 233100, China)

2) (Anhui Key Laboratory of Spin Electron and Nanomaterials (Cultivating Base), Suzhou College, Suzhou 234000, China)

(Received 11 November 2009; revised manuscript received 20 December 2009)

Abstract

The influence of V doping at Mn site on charge order and spin order of $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ system has been studied by the measurement of magnetization-temperature (M - T) curves, resistivity-temperature (ρ - T) curves and electron spin resonance (ESR) spectra of samples $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.134, 0.20$). The results show that, when $0.05 \leq x \leq 0.134$, charge ordering (CO) phase exists in the system, and the spin order of the system exhibits the serial changes of paramagnetism (PM)—charge ordering (CO)—antiferromagnetism (AFM) with the decrease of temperature. When $x = 0.20$, the charge ordering melts, and the system exhibits second-entering-type spin glass behavior.

Keywords: charge ordering, spin order, phase separation, second-entering-type spin glass behavior

PACC: 7525, 7550L

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19934003), National Key Fundamental Research Development Planning Program of China (Grant Nos. 001CB610604, 2007CB925001), Natural Science Research Program of Education Department of Anhui Province (Grant No. KJ2010A074).

[†] E-mail: liuning.szs@163.com