

# $\text{Sr}_2\text{CoO}_{4-\delta}$ 薄膜中的自旋玻璃态的磁性质研究\*

储海峰 李 洁 李 绍 黎松林 王 佳 高艳丽 邓 辉 王 宁 张 玉 吴玉林 郑东宁†

(中国科学院物理研究所国家超导重点研究室, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

(2009 年 11 月 28 日收到; 2010 年 1 月 13 日收到修改稿)

用脉冲激光沉积方法 (PLD) 在铝酸镧衬底上制备了  $c$  取向的高氧空位含量的锶钴氧薄膜. X 射线衍射分析表明薄膜单一取向且没有明显杂相. 原位的高气压反射式高能电子衍射仪 (RHEED) 监测显示, 薄膜为层状生长. 通过对薄膜磁化强度随温度、磁场及时间的变化曲线进行测量, 发现零场冷曲线上可能存在两个特征温度:  $T_f$  和  $T_a$ .  $T_f$  为对应玻璃态的冻结温度而  $T_a$  对应少量的不缺氧锶钴氧团簇沿  $c$  轴的各项异性场的特征温度. 磁弛豫、记忆效应和磁滞回线等进一步研究均表明体系中主要成分更可能是自旋玻璃, 且在冻结温度之上自旋玻璃即开始了冻结. 较高缺氧样品引入的三价钴离子和体系原有的四价钴离子共存, 两者的共同效果形成了双交换和超交换作用的竞争, 从而导致了系统复杂的自旋玻璃行为.

**关键词:** 自旋玻璃, 超交换相互作用, 双交换相互作用, 脉冲激光沉积

**PACC:** 7550L, 7660E, 8115I

## 1. 引 言

许多系统中都存在自旋玻璃态, 如磁绝缘体和非晶态合金系统. 自旋玻璃态一般具有以下共同特征: 1) 某个特征温度  $T_f$  下磁矩会冻结,  $T_f$  被称为冻结温度; 2) 缺少周期性长程序, 直流磁化率上零场冷 (ZFC) 和场冷 (FC) 曲线存在不可逆; 3) 磁化强度在磁场改变后, 存在长时间的磁弛豫现象. 过去的几年里, 在相分离钙钛矿锰氧化物, 特别是属于 Ruddlesden-Popper (RP) 系列 ( $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ )<sup>[1]</sup> 的化合物中, 展示了很多类似自旋玻璃的现象<sup>[2-6]</sup>. 最近, Rivadulla 等人仔细研究了相分离锰氧化物中的磁弛豫行为, 解释了锰氧化物中的类似自旋玻璃现象是由团簇之间的相互作用引起的, 并认为这个结论可能具有普遍意义, 有可能适用于其他相分离体系, 如钴氧化物<sup>[7]</sup>. 在钴氧化物的 RP 系列结构中,  $n = \infty$  的  $\text{LaCoO}_3$  体系中也确实发现了类似玻璃性质, 一些集体效应如 aging 效应和 memory 效应也被观察到<sup>[8, 9]</sup>. Itoh 等人在研究  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x \leq 0.5$ ) 的磁相图时指出:  $x \leq 0.18$ , 体系处于自旋玻璃态, 而  $0.18 \leq x \leq 0.5$  时, 体系进入团簇玻璃

态<sup>[10]</sup>. 而在  $x = 0.18$  的边界处, Tang 等人通过细致测量磁弛豫以及交换偏压等, 确认了团簇间的相互作用与自旋玻璃相的存在共同导致了玻璃磁性行为, 这与 Rivadulla 的结论不完全符合<sup>[11]</sup>. 相比于  $n = \infty$  的钴氧化物中的详细研究,  $n = 1$  的结构中, 玻璃行为的研究则相对少些. 有报道指出在  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ <sup>[12]</sup> 和  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ <sup>[13]</sup> 中, 当钴离子的名义价态小于 +3.5 时, 居里温度之上可以观察到标志着短程铁磁关联的 Griffiths 相<sup>[14, 15]</sup>, 而钴离子名义价态继续降低的时候就可以观察到自旋玻璃行为. 另外, Wang 等人也发现, 在  $\text{Sr}_{2-y}\text{Y}_y\text{CoO}_4$  中, 当  $y$  慢慢增大时, 宏观磁矩减弱, 到  $y = 0.67$ , 即钴离子为 +0.33 价时, 高温居里外斯拟合所得到的外斯温度为 -27.3 K, 表明磁矩间反铁磁相互作用的出现<sup>[16]</sup>. 然而这些实验都没有进行玻璃态弛豫特性的验证研究.

$\text{Sr}_2\text{CoO}_4$  (SCO) 是钙钛矿钴氧化物 RP 结构  $n = 1$  的一个母体化合物, 但由于其亚稳态特征, 块材难以合成且极度不稳定, 即便是采取高压合成, 也不可避免的存在杂相<sup>[17]</sup>, 所以对其研究较少. 直到采取了脉冲激光沉积 (PLD) 的方法, 通过单晶  $\text{LaSrAlO}_4(100)$  衬底的尺寸限制和稳定作用, 才首

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10974243) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2006CB921107, 2006CB601007, 2009CB929102) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: dzheng@ssc.iphy.ac.cn

次获得  $a$  取向的单晶薄膜<sup>[18, 19]</sup>. 薄膜展示出铁磁金属的性质, 居里温度大概 255 K. 本文通过 PLD 的方法, 在较低氧压下,  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) (0 0 1) 衬底上沉积了  $c$  取向的相对较多缺氧的  $\text{Sr}_2\text{CoO}_{4-\delta}$  薄膜. 直流磁化、磁弛豫 (magnetic relaxation) 的测量以及记忆效应 (memory effect) 的研究, 表明体系符合玻璃的一般特征, 处于玻璃态. 较小的 ZFC 和 FC 磁矩差别, 冻结温度之下不存在交换偏置效应, 冻结温度之上相对降低的弛豫速率, 以及相对较大的外场下冻结温度之上仍然存在 aging effect 等迹象暗示了体系存在的更可能是自旋玻璃态而非团簇玻璃态. 我们认为自旋玻璃态的出现, 是四价钴离子和由于氧缺陷所引入的三价钴离子之间的双交换作用与同价钴离子间的超交换作用相互竞争所导致的.

## 2. 实 验

用固相反应法制备了 SCO 的多晶靶材. 制备过程如下: 将高纯度 (分析纯) 的  $\text{SrCO}_3$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  按照 Sr: Co = 2: 1 进行配比, 经过混合和充分研磨后在 1150 °C 通  $\text{O}_2$  预烧 24 h, 此时  $\text{SrCO}_3$  初步分解. 取出反应生成物, 砸碎再次仔细研磨后, 用压片机在 19.5 MPa 的压强下将其压制成直径约 31 mm, 厚约 4 mm 的片, 最后在 1200 °C, 通  $\text{O}_2$  的情况下烧结 24 h. 烧成后的靶材, 表面黑亮, 很致密. 由于  $\text{Co}^{4+}$  的化合物很难形成, 化学配比的  $\text{Sr}_2\text{CoO}_4$  处于亚稳态, 当暴露到  $\text{CO}_2$  和 (或) 水汽中时, 很快就会由致密陶瓷分解成松散的粉末. 所以靶材必须第一时间放到真空 PLD 镀膜设备中, 而且以后也需要时刻注意其周围的真空度.

SCO 薄膜是在 5 mm × 10 mm 的 (0 0 1) 取向的 LAO 基片上, 用 PLD 沉积的. 镀膜之前, 基片用丙酮酒精仔细超声清洗, 镀膜过程中和镀膜后, 可以用我们自己研制的原位高压 RHEED 进行监测和观察. RHEED 监测发现 LAO 进行适当高温退火可以使表面更为平整, 有利于高质量的 SCO 薄膜生长. 通过调节基片的温度, 可以得到两种相, 一个是本文研究的 X 射线衍射 (XRD) 具有消光的体心 SCO 相, 另一个通过理论估算可能是  $\text{Sr}_5\text{Co}_3\text{O}_8$  (更高的生长温度, 具有更长的  $c$  轴); 另外通过调节生长  $\text{O}_2$  气压, 可以调节  $\delta$ , 定性得到不同氧含量的 SCO 薄膜. 本文着重讨论较多缺氧样品的磁性质, 下面给出其生长参数, 如表 1 所示.

表 1  $\text{S}_2\text{CoO}_{4-\delta}$  薄膜的生长参数

靶材	SCO 多晶靶
背景气压/Pa	优于 $3.0 \times 10^{-4}$
基片温度/°C	780
高纯氧生长氧压/Pa	0.3
激光能量/mJ	430
激光频率/Hz	5
镀膜时间/min	20
普氧退火氧压/Pa	$10^5$
退火温度/°C	550
退火时间/min	30

薄膜的结晶质量和生长模式, 由 XRD ( $\text{CuK}\alpha$ ) 和 RHEED 研究给出. 所有的磁测量都在磁性质测量系统 (quantum design, MPMS) 上进行. 零场电阻用标准的四引线法测量. 薄膜的厚度由断面扫描电镜测出, 大概 400 nm.

## 3. 结果与讨论

图 1(a) 即为 SCO 的结构示意图,  $\text{CoO}_6$  八面体构成体心立方结构, 每两层八面体间由于插入了一层岩盐  $\text{SrO}$  层, 体系具有明显的二维性, (b) 给出了 0.3 Pa 氧压下所沉积的较多缺氧 SCO 薄膜的 XRD 花样. 没有观察到明显的杂相, 且只存在 (0 0 2l) 衍射峰, 表明样品很好的  $c$  取向生长. 面内的 RHEED 条纹表明, 薄膜是二维层状生长的, 如图 1(c), (d) 所示, 且 (1 1 0) 相邻条纹间距近似为 (0 1 0) 相邻条纹间距的  $\sqrt{2}$  倍, 说明即便是膜厚 400 nm 的情况下, 表面仍然保持晶格常数  $a$  和  $b$  的近似相等.

图 2 主图显示的是薄膜的磁化强度随温度的变化曲线, 分别在 ZFC 和 FC 两种条件下测量, 外加场均垂直于膜面, 沿  $c$  轴方向, 大小为 500 Oe.  $T_B$  为 FC 和 ZFC 分岔温度,  $T_B$  之上磁测量是可逆的 (reversible). 由图可知, 薄膜宏观上表现出很弱的磁性, 平均每个钴离子的磁矩仅约为 Tokura 小组报道的无缺氧薄膜的  $1/20$ <sup>[19]</sup>. ZFC 曲线展示的峰形具有明显的不对称性, 通过对 ZFC 曲线进行高斯双峰拟合, 我们得到两个特征温度对应两条曲线的峰顶,  $T_f = 125.4$  K 和  $T_a = 170$  K. 结合以上的初步分析, 我们认为  $T_f$  对应体系中玻璃态的冻结温度, 并将在下文进一步分析其可能与自旋玻璃有关, 而  $T_a$  对应各向异性的特征温度. 在不缺氧的 SCO 单晶薄

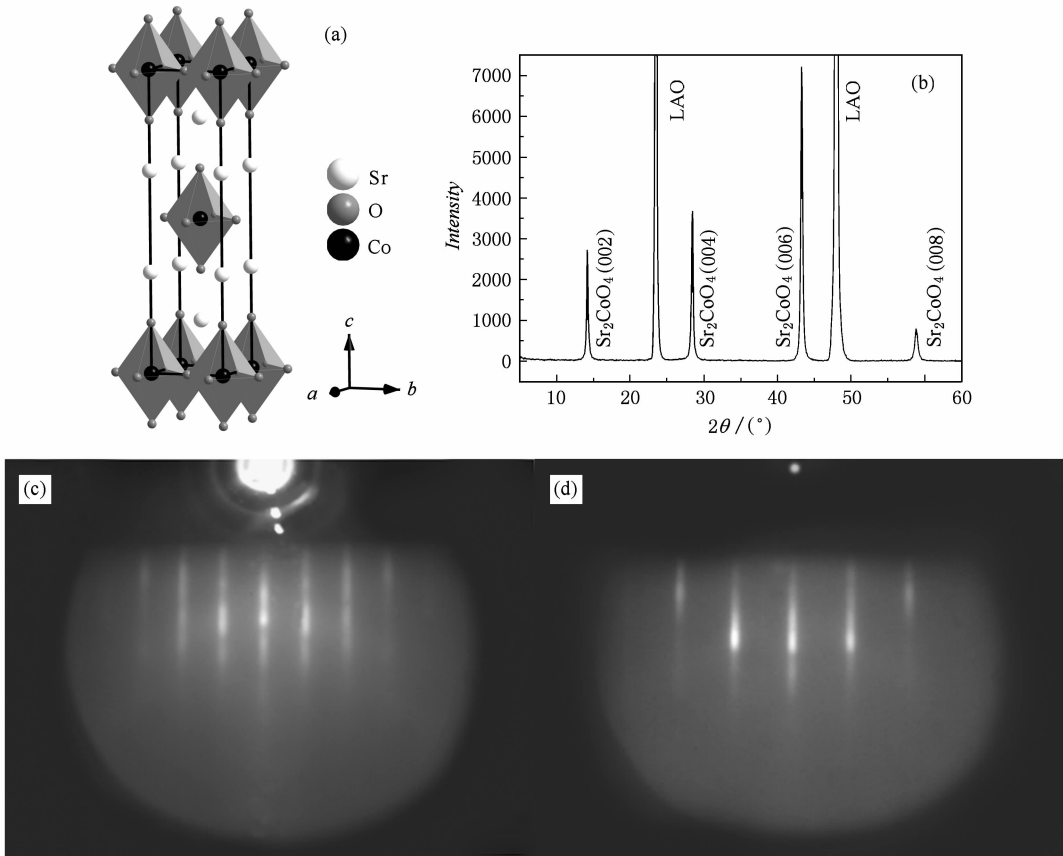


图1 (a)  $\text{Sr}_2\text{CoO}_{4-\delta}$  的结构示意图; (b) 薄膜的 XRD 图像; (c)  $ab$  面内  $(0\ 1\ 0)$  方向的 RHEED 花样; (d)  $ab$  面内  $(1\ 1\ 0)$  方向的 RHEED 花样

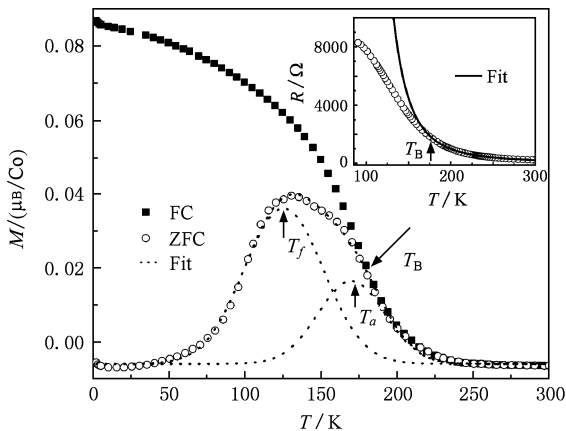


图2 外场为  $5000\text{e}$  时, 薄膜的 FC 和 ZFC 磁化强度随温度的变化曲线 (其中点线为双峰拟合结果. 插图为零场下电阻温度关系曲线, 其中的实线为热激活模型拟合的结果,  $10\text{e} = 79.5775\ \text{A/m}$ )

膜中, Tokura 等观察到  $c$  轴方向存在强的铁磁性, 而  $a, b$  方向上表现为顺磁性. 实际上可以很简单的从单离子模型 (single iron model) 加以解释: 居于中自

旋态 (intermediate spin state) 的  $\text{Co}^{4+}$  (IS), 处于四方对称的晶场下, 最外层的 5 个  $d$  电子中 4 个自旋向上, 剩下的一个自旋向下, 处于最低能量轨道  $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  的简并态, 这种情况下, 处于 3d 族的  $\text{Co}^{4+}$  (IS) 离子轨道磁矩没有完全猝灭, 在  $z$  方向 (即  $c$  轴) 表现出轨道磁矩, 并与自旋耦合, 使得自旋沿  $c$  轴排列时能量较低, 因而  $c$  方向为易磁化方向. 在我们的缺氧样品中也存在少量不缺氧 SCO ( $\text{Co}^{4+}$ ) 的晶粒, 当样品从高温降到  $T_a$  之下的时候, 由于各项异性场和外加磁场的竞争, ZFC 和 FC 的不同情形下, 自旋会冻结于不同的能量有利的方向, 主要表现在两种情形下平行和反平行于外场方向上自旋冻结相对多少的不同, 这就造成  $T_a$  之上  $T_B$  之下的不可逆. 显然在  $T_a$  之下, 各项异性场是相对占主导地位的, 而在  $T_a$  之上, 外场相对有优势. 在我们的样品中, 可以看到  $T_a$  和  $T_B$  比较接近, 说明样品质量还是很好的, 相空间中由结构无序形成的势阱很少或者其深度相对于  $170\ \text{K}$  的各向异性势阱小得多. 同时可以看到插图电阻温度曲线 (RT) 中,  $T_B$  对应于热激活模型失

效的起始温度,这可能与  $T_a$  处不缺氧晶粒达到最大磁矩、 $\text{Co}^{4+}$  的磁矩尽可能平行排列而有利于双交换作用的发生有关.此外,我们知道在相分离体系中,当铁磁团簇浓度达到一定的阈值时,其 RT 曲线上通常能够观察到金属绝缘体相变(MIT).而在 RT 曲线上,对应于  $T_i$  处,没有明显异常,没有观察到 MIT,这与自旋玻璃的特征比较符合<sup>[20]</sup>,说明自旋的冻结过程早在  $T_i$  之上很宽的温区就已经发生.对于自旋玻璃,由于冻结温度之上,大部分磁的自由度已经失去,真正在冻结过程中失去的只是留下来的一小部分,所以比热的峰值通常出现在冻结温度之上的某个温度<sup>[21-23]</sup>.

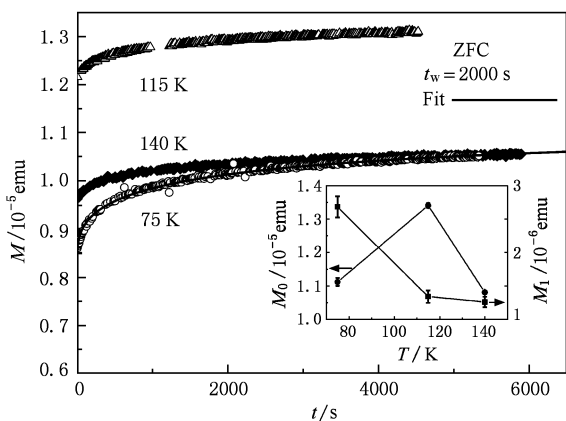


图3 不同温度相同等待时间的 ZFC 弛豫测量,图中的实线是用扩展指数关系对 75 K 数据进行拟合.插图为拟合参数的温度依赖关系

对于自旋玻璃,由于冻结温度以下多个亚稳态的存在,各个亚稳态间形成许多畴壁,往往能观察到长时间的磁矩弛豫行为,所以常常在低温时研究它的磁矩时间关系  $M(t)$ ,即所谓的弛豫实验.具体包含两种测量方法,ZFC 方法和 FC 方法.ZFC 方法,是指在不加磁场的情况下,将样品从高温冷却到某一特定温度,等待一段时间  $t_w$  后,加上一个磁场,然后测量  $M(t)$ ;而 FC 方法则是指将样品带场从高温降到某一确定温度后,保持磁场固定,等待时间  $t_w$  后,将磁场撤去,然后测量  $M(t)$ .在我们的弛豫测量中,ZFC 过程的测量场和 FC 过程中加的磁场都是 500 Oe,考虑到单晶无氧空位 SCO 薄膜的居里温度为 255 K,每次测量之前都将样品升温到室温进行退磁.

为了研究样品中是否可能存在自旋玻璃相,能否观察到与自旋玻璃相关的长时间的磁弛豫行为,我们在  $T_i$  之上和之下选取不同温度,进行 ZFC 弛豫

实验,如图 3 所示.可以看到,在观察时间约为 6000 s 的时候,磁矩仍然没有饱和,表明确实存在长时间的磁矩弛豫行为.但是存在弛豫,仅仅是自旋玻璃的一个必要条件.宏观上存在类似弛豫时,微观上可以存在各种不同的磁状态,除了自旋玻璃态,还有团簇玻璃态、具有铁磁区和反铁磁区相分离态以及简单的自旋倾斜 (spin canted) 状态等.与磁历史有关的 aging effect 和 memory effect 是辨别玻璃态与后两种状态的好方法.

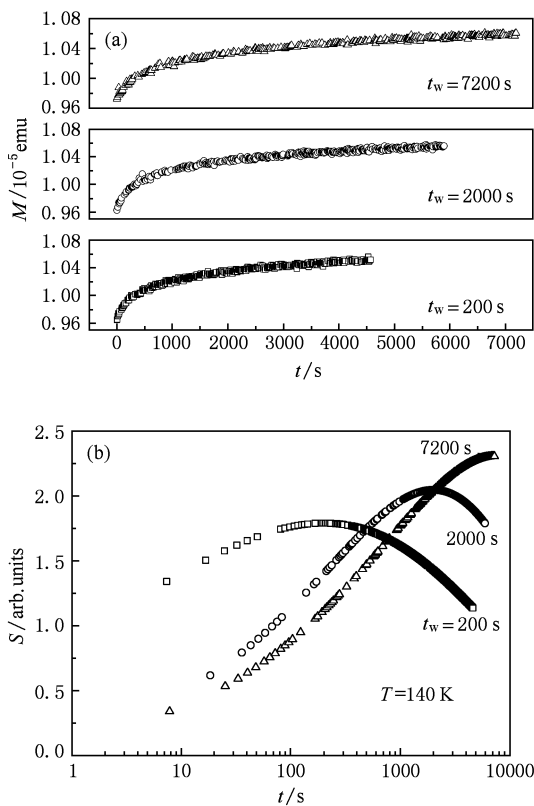


图4 (a) 冻结温度之上 140 K,不同等待时间的 ZFC 弛豫测量;(b) 不同等待时间下,计算的弛豫速率与观察时间的关系

aging effect 是证明体系存在集体弛豫的好方法.如图 4,对样品进行了是否存在 aging effect 的测量.图 4(a) 是冻结温度之上 140 K 对应于不同等待时间的 ZFC 弛豫曲线,同样观察到观察时间尺度的磁矩未饱和.图 4(b) 是(a) 图数据平滑处理后根据

$$S = (1/H) \left( \frac{\partial M}{\partial \ln T} \right) \quad (1)$$

计算出来的弛豫速率.

不同等待时间所对应的弛豫速率都存在一个很宽的极值,其所对应的观察时间与样品测量过程中的等待时间相当.这种特异行为,便是典型自旋玻璃系统中所观察的 aging effect<sup>[24, 25]</sup>.可以用

Fisher 和 Huse 给出的模型 (droplet model) 加以解释, 即 aging effect 来源于热辅助下, 各种尺度亚稳态畴的畴壁极化和长大的效果<sup>[26, 27]</sup>.

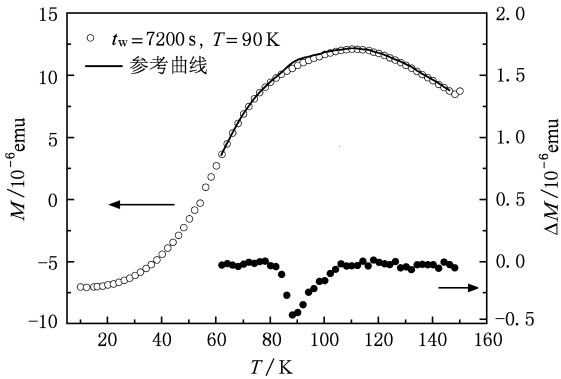


图5 记忆效应的研究(其中空心点和实线代表两种降温模式下的 ZFC 磁化曲线, 而实心点代表两种模式下磁化曲线的差值在 60 K 之上的数据)

如果观察到 memory 效应, 则可以排除这样一种情况, 即某些粒子集合, 虽然没有相互作用, 但可能具有依赖于温度的不同弛豫时间分布<sup>[28]</sup>, 因而也会展示出长时间的弛豫. 研究 memory 效应采用的方法是以前人们常用的研究自旋玻璃的直流磁矩方法. 具体是先将样品以 2 K/min 的速度采用 ZFC 模式从 300 K 连续降温到 10 K. 当达到 10 K 且温度稳定后, 加一个 500 Oe 的外磁场, 用速率为 2 K/min 的升温方式测量磁矩一直到 150 K. 这条热磁曲线被选作参考曲线 (reference), 如图 5 实线所示, 这里只显示了 60 K 到 150 K 的数据. 然后, 将样品升温到 300 K, 等待一段时间后, 与上次相同, 以 2 K/min 的速率零场降温至 10 K. 然而, 不同的是, 降温过程中, 当降到 90 K 时, 样品在 90 K 保温停留 7200 s. 之后, 在 10K 加 500 Oe 磁场, 用同样的升温模式记录磁矩和温度的关系到 150 K, 结果见图中的空心圆圈. 从图中可以清楚地看到有停留的曲线和参考曲线在 90 K 附近存在明显的不同. 将两条曲线的磁矩值相减可以得到  $\Delta M$  值, 如图中实心圆圈所示, 可以明显发现  $\Delta M$  值在大约 90 K 存在一个最小值, 即样品存在 memory 效应.

综合 RT 曲线, aging 效应和 memory 效应, 我们认为样品可能处于自旋玻璃态或者团簇玻璃态. 原则上自旋玻璃或者是团簇玻璃在  $T_f$  之上都可能存在 aging 效应<sup>[8, 29, 30]</sup>, 但是往往在外加磁场达到 100 Oe 时, 如  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  中, 团簇玻璃只存在弛豫现象, 观察不到与等待时间相关的 aging 效应<sup>[10]</sup>, 而在

较低外加场时才可以观察到 aging 效应<sup>[29]</sup>. 考虑到我们实验中, 在外场为 500 Oe 的情况下仍存在 aging 效应, 加上所观察到的直流磁矩, 以及相对较小的 ZFC 和 FC 磁矩差, 我们认为体系主要成分更可能是一个自旋玻璃相. 后面的实验将会进一步支持这一点.

图 3 中, 比较  $T_f$  之上和  $T_f$  之下, 75 K 和 140 K 的曲线, 可以观察到 75 K 的弛豫曲线, 相同时间变化的磁矩更大, 表明它的弛豫速率更大, 这与典型的团簇玻璃  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  中情形不同, 其团簇玻璃冻结温度  $T_f$  之上的弛豫速率是  $T_f$  之下的约 10 倍<sup>[29]</sup>. 我们还对图 3 的不同温度弛豫曲线用

$$M(t) = M_0 - M_1 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_r}\right)^{1-n}\right] \quad (2)$$

进行了扩展指数模型的拟合, 如图中实线所示, 很好地拟合了 75 K 的数据. 其中的  $M_0$  可以等效看成已经排列在磁场方向的自旋玻璃部分 (无缺氧的单畴颗粒量本身很少, 且由于各向异性性能相对较大, 在这些温度时, 弛豫时间相对较长, 近似看成没有弛豫, 量基本维持不变, 可以忽略), 而  $M_1$  等效看成冻结在垂直于磁场方向上的部分, 其来源于无规冻结磁矩在垂直方向的分量以及一部分杂乱分布的畴壁等. 插图为  $M_0$  和  $M_1$  随温度的变化趋势, 可以看到  $M_0$  的变化趋势与 ZFC 直流磁化结果一致, 而  $M_1$  随温度升高不断降低, 表明等效冻结在垂直方向的玻璃部分在热的辅助下, 逐渐变少, 排列到磁场方向. 另外  $M_1$  在冻结温度  $T_f$  之上仍然存在非零值, 再次说明自旋早在 125 K 之上就有冻结了, 这与 140 K 仍然存在弛豫和 aging 效应, 以及 RT 曲线  $T_f$  处没有异常的结果是一致的.

为了进一步验证体系中存在自旋玻璃成分, 我们进行不同温度的 FC 的弛豫测量, 如图 6(a) 所示. 与 ZFC 弛豫曲线的结果不同, 磁矩随着时间的增加先是快速下降, 然后下降速率降低. Ulrich 等人在研究单畴铁磁颗粒系统时指出, 在冻结温度之下, 偶极相互作用使得体系的弛豫速率按

$$W(t) = -(d/dt) \ln M(t) = At^{-n}, t \geq t_0 \quad (3)$$

的幂指数形式衰减.

幂指数  $n$  表征磁相互作用的强度, 因而也就依赖于颗粒密度. 作者指出  $n \geq 1$  是自旋玻璃的特征, 随着温度的增加,  $n$  也随之增加<sup>[31]</sup>. 这个理论被超铁磁多层颗粒膜<sup>[32]</sup> 和相分离锰氧化物<sup>[7]</sup> 的磁弛豫实验所证实. 在我们的样品中, 可以看到冻结温度之下 50 K, 75 K 和 115 K 曲线的弛豫速率可以很

好的被幂指数所描述,如图 6(b)实线所示, $n$  始终接近 1,表明自旋玻璃相的存在. 冻结温度之下  $n$  随温度降低而略微减小,115 K ( $0.92T_f$ ) 时,  $n = 0.98$ , 50 K ( $0.4T_f$ ) 时,  $n = 0.88$ . 这与  $(\text{La}_{0.25}\text{Nd}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  [7] 中由于温度升高、铁磁团簇长大造成  $n$  有较大提高不同 ( $0.2T_f$  时,  $n = 0.9$ ,  $0.72T_f$  时,  $n = 1.52$ ).  $n$  的略微减小,可能是依赖于跃迁积分的双交换作用随温度降低而变弱所导致的.

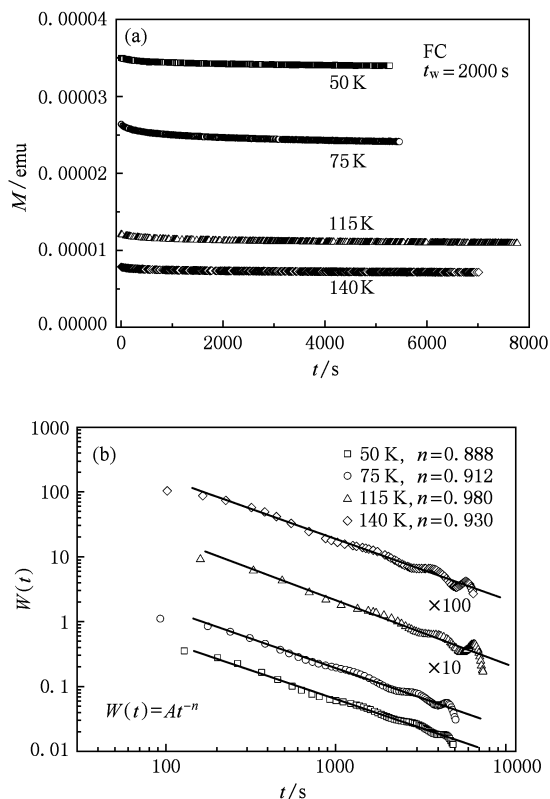


图 6 (a) 不同温度相同等待时间的 FC 弛豫测量; (b) 由 FC 弛豫曲线计算所得的弛豫速率与温度的依赖关系 (实线为幂指数拟合曲线)

图 7 为 5 K 时样品的 ZFC 和 FC 磁滞回线, 外场沿  $c$  轴方向, 由于 LAO 衬底的抗磁性, 磁滞回线整体倾斜过来. 矫顽场约为 1.5 T, 如左下插图所示, 比不缺氧单晶薄膜要小. 另外我们看到 S 形的 ZFC 起始磁化曲线, 对应右上插图中, 磁矩微分曲线上存在一个极值点, 这与体系的自旋玻璃特征符合. 而在典型的团簇玻璃  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  体系里,  $T_f$  之下没有观察到 S 形起始磁化曲线 [10, 33]. 此外, 在  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  的团簇玻璃区中, 相互作用的团簇通常在其各自表面形成类似自旋玻璃的涨落区域, 该区域对于团簇的反向磁化具有钉扎作用, 因而可以观察到交换偏置效应 [34]. 但在我们的实验中可以发现,

除去 ZFC 的起始磁化曲线部分, ZFC 和 FC 曲线在实验误差内几乎重合, 这表明体系不存在交换偏置效应, 进一步支持了我们的样品中主要是自旋玻璃相, 而以单畴存在的不缺氧晶粒很少, 所以没有交换偏置效应. 需要说明的是, 在较高氧压下生长的较少缺氧样品, 除了直流磁矩大概大一个量级, 并且 ZFC 和 FC 差别很大外, 可以观察到交换偏置效应.

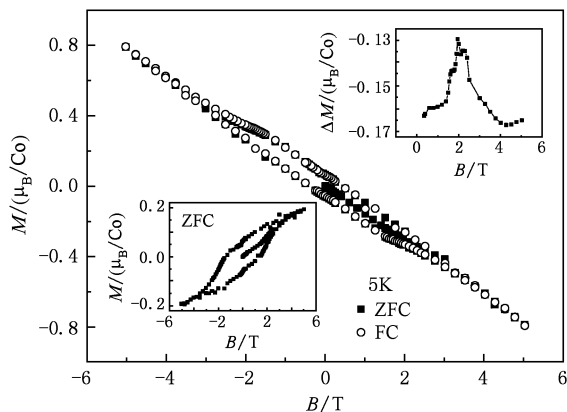


图 7 5 K 时的 ZFC 和 FC 的磁滞回线 (右上插图 5 K 时 ZFC 的起始磁化曲线的微分曲线, 左下插图 5 K 时扣除掉衬底 LAO 影响后的 ZFC 磁滞回线)

至此, 我们简单分析一下 SCO 体系中钴离子间的相互作用. 不缺氧的 SCO 是铁磁金属, 其钴离子为 +4 价, 居于中自旋态. 当进行电子掺杂时, 引入了  $\text{Co}^{3+}$ , 磁矩变弱, 同时导电变差, 观察到类似于半导体的行为, 有趣的是此时  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Co}^{4+}$  都为中自旋态 [16]. Shimada 等人 [12] 在研究  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$  中, 锶离子作空穴掺杂时, 也观察到类似结果, 并认为掺入的空穴都填充到  $t_{2g}$  轨道上, 因而钴离子不管是 +3 价还是 +4 价, 都处于中自旋态. 我们的实验中, 通过引入氧空位进行电子掺杂, 掺入的电子进入  $t_{2g}$  轨道, 其自旋与离子磁矩反向, 一方面使得  $\text{Co}^{4+}$  (IS) 变成  $\text{Co}^{3+}$  (IS) 时, 固有磁矩降低, 另一方面  $\text{Co}^{3+}$  (IS) 会与附近的  $\text{Co}^{4+}$  (IS) 产生双交换作用, 考虑到同价离子间存在超交换作用, 两种相互作用的竞争必然会引起涨落, 再加上  $\text{Co}^{3+}$  随机占位的无序效果, 构成了体系中存在自旋玻璃相的必要条件. 特别需要指出的是, 这里的双交换作用是跟  $t_{2g}$  电子相关的, 由于跟超交换类似, 相互作用强度跟  $\pi$  键相关, 所以温度不需要降到很低, 两种相互作用的强度就接近了, 导致涨落很强, 造成了自旋的冻结. 此外, 双交换跟  $t_{2g}$  电子有关, 低温下其大小将更加

依赖于  $\text{Co}^{4+}$  (IS) 和  $\text{Co}^{3+}$  (IS) 格点间的跃迁积分的大小,因而双交换作用强度随温度的降低而降低,同时也就不难理解体系所观察到的类似半导体输运运行为了。

## 4. 结 论

通过 PLD 的方法,制备了较高缺氧  $\text{Sr}_2\text{CoO}_{4-\delta}$

薄膜,薄膜结晶很好,层状生长. 微弱的宏观磁矩,明显的 ZFC 和 FC 差别以及长时间的弛豫现象的存在,都暗示了体系的玻璃特征. 进一步的记忆效应的观测和冻结温度之上较大磁场下 aging 效应的研究,以及交换偏置效应的检验等,表明体系更可能是一个自旋玻璃相,其源于氧空位所引入的三价钴离子和体系原先的四价钴离子间的双交换作用与同价钴离子间的超交换作用的竞争效果.

- 
- [1] Ruddlesden S N, Popper P 1958 *Acta Crystallogr.* **11** 54
- [2] Freitas R S, Ghivelder L, Damay F, Dias F Cohen L F 2001 *Phys. Rev. B* **64** 144404
- [3] De Teresa J M, Ibarra M R, Garcfa J, Blasco J, Ritter C, Algarabel P A, Marquina C del Moral A 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 3392
- [4] Levy P, Parisi F, Granja L, Indelicato E, Polla G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 137001
- [5] Shu M M, Cao S X, Gao T, Yuan S J, Kang B J, Yu L M, Zhang J C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3309 (in Chinese) [舒苗苗、曹世勋、高 滔、袁淑娟、康保娟、郁黎明、张金仓 2009 物理学报 **58** 3309]
- [6] Wang Z H, Cai J W, Shen B G, Zhao J G, Zhan W S 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 757 (in Chinese) [王志宏、蔡建旺、沈保根、赵见高、詹文山 1999 物理学报 **48** 757]
- [7] Rivadulla F, López-Quintela M A, Rivas J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 167206
- [8] Mira J, Rivas J, Jonason K, Nordblad P, Breijo M P, Señarís Rodríguez M A 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **196-197** 487
- [9] Nam D N H, Mathieu R, Nordblad P, Khiem N V, Phuc N X 2000 *Phys. Rev. B* **62** 8989
- [10] Itoh M, Natori I, Kubota S, Motoya K 1994 *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** 1486
- [11] Tang Y K, Sun Y, Cheng Z H 2006 *Phys. Rev. B* **73** 012409
- [12] Shimada Y, Miyasaka S, Kumai R, Tokura Y 2006 *Phys. Rev. B* **73** 134424
- [13] Huang S L, Ruan K Q, Lv Z, Zhuang L H, Wei P, Wu H Y, Li M, Zhang J L, Chai Y S, Yang H S, Cao L Z, Li X G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 094431
- [14] Griffiths R B 1969 *Phys. Rev. Lett.* **23** 17
- [15] Bray A J 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 586
- [16] Wang X L, Takayama-Muromachi E 2005 *Phys. Rev. B* **72** 064401
- [17] Wang X L, Sakurai H, Takayama-Muromachi E 2005 49th *Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials* Jacksonville, Florida, November, 2004 p10M519
- [18] Matsuno J, Okimoto Y, Fang Z, Yu X Z, Matsui Y, Nagaosa N, Kumigashira H, Oshima M, Kawasaki M, Tokura Y 2005 *Thin Solid Films* **486** 113
- [19] Matsuno J, Okimoto Y, Fang Z, Yu X Z, Matsui Y, Nagaosa N, Kawasaki M, Tokura Y 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 167202
- [20] Ford P J, Mydosh J A 1976 *Phys. Rev. B* **14** 2057
- [21] Wenger L E, Keesom P H 1976 *Phys. Rev. B* **13** 4053
- [22] Meschede D, Steglich F, Felsch W, Maletta H, Zinn W 1980 *Phys. Rev. Lett* **44** 102
- [23] Brodale G E, Fisher R A, Fogle W E, Phillips N E, van Curen J 1983 *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34** 1331
- [24] Lundgren L, Svedlindh P, Nordblad P, Beckman O 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 911
- [25] Granberg P, Sandlund L, Nordblad P, Svedlindh P, Lundgren L 1988 *Phys. Rev. B* **38** 7097
- [26] Fisher D S, Huse D A 1988 *Phys. Rev. B* **38** 373
- [27] Fisher D S, Huse D A 1988 *Phys. Rev. B* **38** 386
- [28] Sasaki M, Jonsson P E, Takayama H, Nordblad P 2004 *Phys. Rev. Lett* **93** 139701
- [29] Nam D N H, Jonason K, Nordblad P, Khiem N V, Phuc N X 1999 *Phys. Rev. B* **59** 4189
- [30] Tang Y K, Sun Y, Cheng Z H 2008 *J. Phys. -Condes. Matter* **20** 095208
- [31] Ulrich M, García-Otero J, Rivas J, Bunde A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 024416
- [32] Chen X, Kleemann W, Petravic O, Sichelschmidt O, Cardoso S, Freitas P P 2003 *Phys. Rev. B* **68** 054433
- [33] Mukherjee S, Ranganathan R, Anilkumar P S, Joy P A 1996 *Phys. Rev. B* **54** 9267
- [34] Tang Y K, Sun Y, Cheng Z H 2006 *Phys. Rev. B* **73** 174419

# Glassy magnetic behaviors in oxygen-deficient $\text{Sr}_2\text{CoO}_{4-\delta}$ films<sup>\*</sup>

Chu Hai-Feng Li Jie Li Shao Li Song-Lin Wang Jia Gao Yan-Li Deng Hui  
Wang Ning Zhang Yu Wu Yu-Lin Zheng Dong-Ning<sup>†</sup>

(National Laboratory for Superconductivity, Institute of Physics and National Laboratory for Condensed Matter Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 28 November 2009; revised manuscript received 13 January 2010)

## Abstract

We have fabricated *c*-axis-oriented  $\text{Sr}_2\text{CoO}_{4-\delta}$  thin films under relatively low oxygen pressure by the pulsed laser deposition method (PLD) on  $\text{LaAlO}_3$  substrates. X-ray diffraction and high-pressure reflection high energy electron diffraction (RHEED) demonstrate that the films were well deposited. There exist two different characteristic temperatures,  $T_i$  and  $T_a$ , in the ZFC curve of temperature dependence of magnetization.  $T_i$  may correspond to the freezing temperature while  $T_a$  may be related with the anisotropic field of *c*-axis. Further investigations including magnetic relaxation, memory effect and hysteresis behaviour measurements suggest a main phase of spin glass, which starts the frozen-in process even above the freezing temperature. We ascribe the spin glass behaviour to the competition between double-exchange and super-exchange interactions which could have originated from the coexistence of  $\text{Co}^{4+}$  and  $\text{Co}^{3+}$  caused by oxygen deficiency in the films.

**Keywords:** spin glass, super-exchange, double-exchange, PLD

**PACC:** 7550L, 7660E, 8115I

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974243) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2006CB921107, 2006CB601007, 2009CB929102).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: dzheng@ssc.iphy.ac.cn