

电子自旋共振研究 $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  纳米晶粒的电荷有序和自旋有序

王强

Electron spin resonance study on charge ordering and spin ordering in nanocrystalline  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$

Wang Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 187501 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.187501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿锰氧化物  $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0-0.025$ ) 磁性和输运性质研究

Magnetic and transport properties of perovskite manganites  $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0-0.025$ ) polycrystalline samples

物理学报.2015, 64(6): 067501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067501>

$(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$  纳米棒磁性的研究

Magnetic properties of  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$  nanorods

物理学报.2015, 64(5): 057501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.057501>

双层钙钛矿  $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0-0.05$ ) 的相分离

Phase separation of bilayered perovskite manganite  $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0-0.05$ )

物理学报.2014, 63(15): 157501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.157501>

钙钛矿锰氧化物  $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0-0.15$ ) 的磁性和电性研究

Magnetic and transport properties of layered perovskite manganites  $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_{4/3}\text{Sr}_{5/3}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0-0.15$ )

物理学报.2014, 63(14): 147503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147503>

钙钛矿锰氧化物  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  的结构与磁性研究

Structure and magnetic properties of perovskite manganites  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$

物理学报.2014, 63(8): 087503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.087503>

# 电子自旋共振研究 $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 纳米晶粒的电荷有序和自旋有序\*

王强†

(陕西学前师范学院计算机与电子信息系, 西安 710061)

(2015年2月11日收到; 2015年7月2日收到修改稿)

利用溶胶-凝胶技术制备了不同晶粒尺寸的  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ , 通过电子自旋共振研究了晶粒尺寸效应对  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  电荷有序和自旋关联的影响. 电子自旋共振强度研究表明: 晶粒尺寸的减小削弱了长程电荷有序转变, 当晶粒尺寸减小到 40 nm 时, 长程电荷有序转变完全消失; 在顺磁区域, 激活能随着晶粒尺寸的减小增加, 表明铁磁耦合增强. 所有样品线宽与温度曲线显示出典型的电荷有序特征, 这表明在 40 nm 样品中短程电荷有序态仍然存在, 电荷有序态强度不受晶粒尺寸减小的影响. 在高温顺磁区域, 居里-外斯温度随着晶粒尺寸的减小而降低, 表明晶粒尺寸减小削弱了铁磁相互作用. 因此, 电荷有序态的压制不能归因于  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  纳米晶粒中铁磁双交换作用的增强. 在纳米尺度的电荷有序锰氧化物中, 无序的表面自旋破坏了表面反铁磁排列构型, 从而引起了表面铁磁层. 晶粒尺寸减小对长程反铁磁电荷有序的削弱比对短程铁磁有序的削弱更加显著, 铁磁有序将逐渐占据优势, 这使得电子自旋共振强度曲线上电荷有序转变峰消失.

**关键词:** 钙钛矿锰氧化物, 纳米晶粒, 电荷有序, 自旋有序

**PACS:** 75.47.Lx, 73.63.Bd, 75.25.Dk, 75.25.-j

**DOI:** 10.7498/aps.64.187501

## 1 引言

钙钛矿锰氧化物的一般表达式为  $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln}$  为 La, Pr, Nd, Bi 等三价元素;  $M$  为 Ca, Sr, Ba, Pb 等二价元素), 它具有丰富的电磁性质, 如巨磁阻效应 (colossal magnetoresistance, CMR)、绝缘体-金属转变、电荷有序和自旋有序等, 引起了研究者的广泛关注<sup>[1]</sup>. 电荷有序是指  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  离子在晶格中有序排列, 特别是  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  离子数是公度比时, 即  $\text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+} = 1 : 1, 1 : 2, 2 : 3, 5 : 8$  等时,  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  离子会自发地在  $\text{MnO}_2$  平面内有序排列而形成电荷有序, 它是一种实空间电子局域化形式. 在锰氧化物中, 价电子的在位库仑排斥作用可以导致  $\text{Mn}^{3+}$  与  $\text{Mn}^{4+}$  离子在空间的有序排列, 从而形

成电荷有序相<sup>[2]</sup>. Mori 等<sup>[3]</sup>认为 Jahn-Teller 晶格畸变引起的电子局域化是造成条纹电荷有序的主要物理机理. 电荷有序态还与  $A$  位离子平均半径有关,  $A$  位离子平均半径越小,  $e_g$  电子能带越窄, 电子-声子耦合作用增强, 有利于产生电荷有序相<sup>[4]</sup>. 电荷有序态的起源仍然是一个有争议的问题. 为了探究电荷有序态产生的微观物理本质, 人们运用各种实验手段研究影响电荷有序态稳定性的因素. 实验研究表明, 在磁场、电场、压力的作用下以及 Mn 位元素替代均能削弱电荷有序态, 甚至使其转化到铁磁金属态. 近年来, 研究发现晶粒尺寸效应对电荷有序态也有重要影响<sup>[5-8]</sup>.

以往对电荷有序的研究主要集中于  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  等稀土锰氧化物, Bi 基锰氧化物  $\text{Bi}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_x\text{MnO}_3$  是另一类具有电荷有序相变特征的典型体系. 尽管  $\text{La}^{3+}$  与  $\text{Bi}^{3+}$

\* 陕西省自然科学基金基础研究计划 (批准号: 2011JM1018) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [qwangxj@163.com](mailto:qwangxj@163.com)

离子半径相近, 然而稀土锰氧化物与Bi基锰氧化物行为完全不同. Bi基锰氧化物电荷有序相变温度接近甚至远高于室温, 且在外磁场的作用下具有非常高的稳定性.  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  电荷有序相变温度为 475 K, 融化其电荷有序并诱导铁磁金属态需要高达 500 kOe ( $1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$ ) 的磁场 [9]. 此外, 不同于稀土锰氧化物电荷有序温度的带宽调节机理, Bi基锰氧化物电荷有序相变温度随 A 位平均离子半径增加反而增大 [10]. 稀土锰氧化物与Bi基锰氧化物性质上的显著差异归因于  $\text{Bi}^{3+}$  高度极化的  $6s^2$  孤对电子压制了  $e_g$  电子的传导 [9,11].

Bi基锰氧化物电荷有序由于其特殊的起因和一些新特性, 对Bi基电荷有序锰氧化物纳米尺度材料的研究, 必然会加深对电荷有序形成与融化物理机理的理解. 由于电子自旋共振 (electron-spin-resonance, ESR) 高度的灵敏性, 易于探测锰氧化物中短程磁相互作用和微观磁相的变化, 因此它是理解锰氧化物中自旋动力学的一种强有力的技术手段. 本文利用电子自旋共振研究了晶粒尺寸效应对  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  电荷有序和自旋有序的影响. 研究表明, 晶粒尺寸的减小能削弱长程反铁磁电荷有序, 同时也削弱短程铁磁有序, 但对长程反铁磁电荷有序的压制更加显著; 在铁磁和反铁磁相互作用的竞争中, 晶粒尺寸的减小使铁磁耦合逐渐占据优势. 这些新颖的实验结果有助于加深对锰氧化物电荷有序形成与融化物理机理的理解.

## 2 实验方法

通过溶胶-凝胶法制备了不同晶粒尺寸的  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  多晶样品. 以高纯度的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  和金属锰为原料, 将原料溶于稀硝酸使其转变为硝酸盐, 然后充分混合并依次加入适量柠檬酸和乙二醇; 持续加热至  $150^\circ\text{C}$  使水分缓慢挥发直至形成黑色凝胶前驱物. 把此前驱物放在  $450^\circ\text{C}$  电炉中分解得到表面蓬松的黑色粉末. 将此黑色前驱物粉末分别在 700, 800, 900,  $1000^\circ\text{C}$  电炉中保温 24 h, 自然冷却后取出, 获得所需样品. 用日本玛珂公司生产的 MXP18AHF 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测试样品的晶体结构. 用 JSM-6700 F 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 观测样品的形貌. 用 JES-FA200 型电子自旋共振谱仪测量样品在 110—310 K 温度范围的微分吸收谱, 测量用的

微波频率为 9.06 GHz.

## 3 实验结果与讨论

室温下样品的 X 射线粉末衍射谱如图 1 所示, 表明所有样品为单相正交钙钛矿结构, 空间群为  $Pbnm$ . 随着退火温度的升高, 衍射峰变得越来越尖锐且峰的宽度逐渐变窄, 说明样品的晶粒尺寸逐渐增大. 用 Scherrer 公式计算出样品的平均晶粒尺寸分别为 40, 70, 130, 1500 nm. 图 2 展示了在不同温度下退火的  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  系列样品的扫描电子显微镜图像. 所有样品均为晶化的颗粒, 在相同退火温度下制备的样品粒子尺寸大小均匀, 样品的平均颗粒尺寸与 Scherrer 公式计算得到结果基本一致.

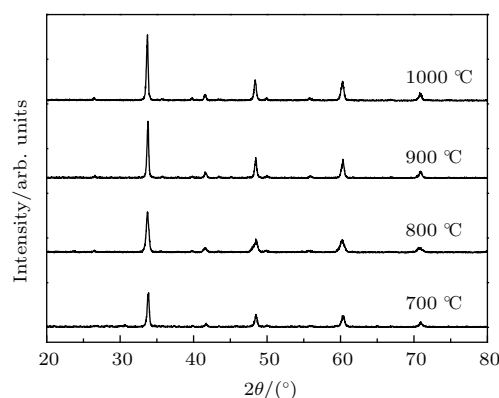


图 1 不同温度退火的  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  样品 XRD 谱  
Fig. 1. X-ray diffraction patterns for the  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  samples annealed at different temperatures.

所有样品的一次微分 ESR 谱都是对称的 Lorentzian 线型, 其共振场对应的朗德因子  $g \sim 2$ . 对测量得到的一次微分 ESR 谱进行两次积分, 可以得到不同温度下的 ESR 强度, 如图 3 所示. 对 1500 nm 的样品, ESR 强度随温度降低迅速增加, 在电荷有序温度  $T_{\text{CO}} \sim 180 \text{ K}$  达到最大值. Murakami 等 [12] 通过磁化强度曲线和电子衍射证实了这是电荷有序相变的特征. ESR 强度在  $T_{\text{CO}}$  以下迅速下降, 这与同时发生的顺磁-反铁磁相变有关. 在电荷有序态, 反铁磁相互作用随温度的降低逐渐增强, 用于探测反铁磁序的磁场要比 ESR 实验所用磁场高得多, 所以 ESR 不能用来直接探测反铁磁态, 故而在温度低于 125 K, ESR 强度变得非常微弱且几乎不随温度发生变化, 表明低温下形成长程反铁磁序. Bao 等 [13] 通过中子衍射证实

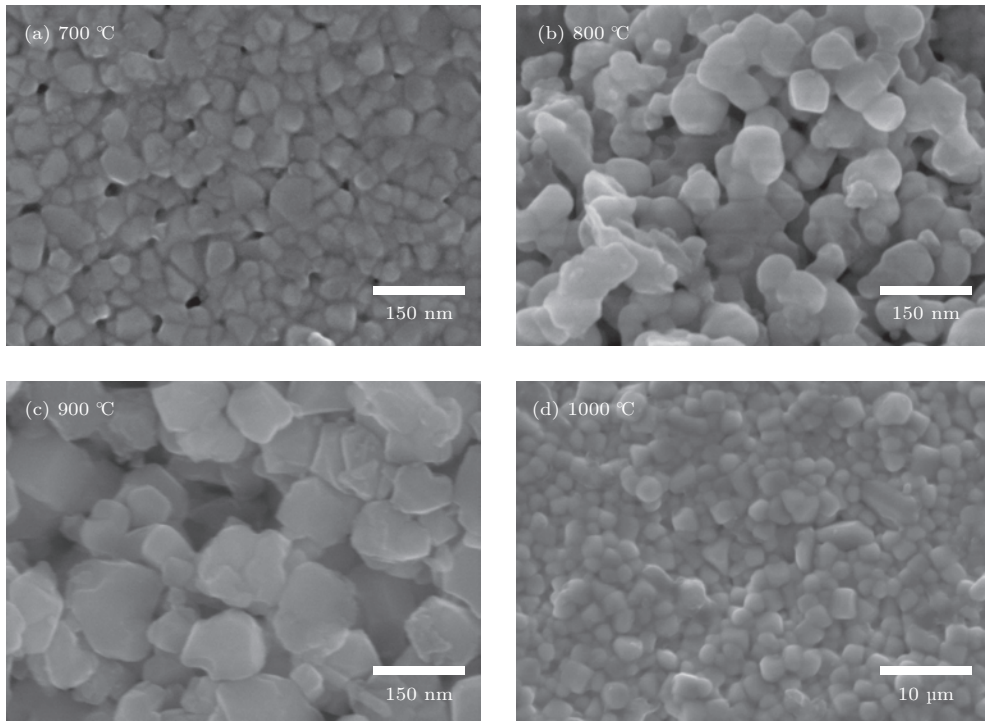


图2 不同温度退火的  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  样品 SEM 图像

Fig. 2. SEM images for the  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  samples annealed at different temperatures.

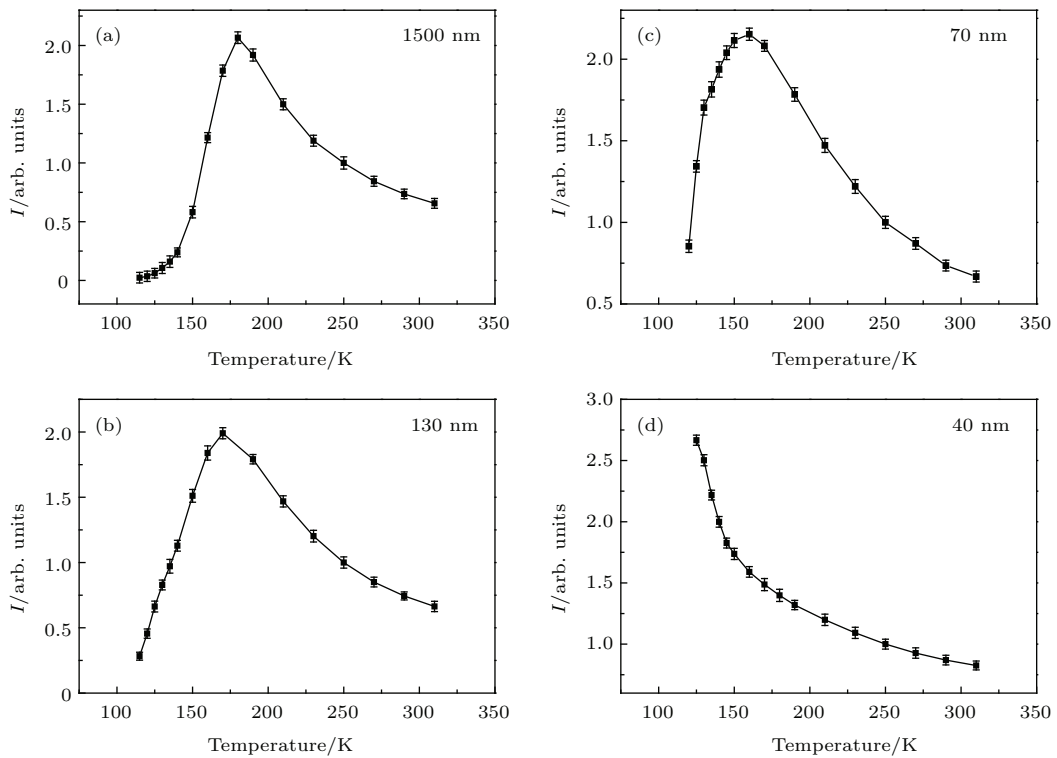


图3 不同晶粒尺寸  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  样品的 ESR 强度随温度变化的关系

Fig. 3. Temperature dependence of ESR intensity for  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  with different particle sizes.

$\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x \sim 0.8$ ) 电荷有序温度以下为 C 型反铁磁结构。

随着晶粒尺寸减小, 电荷有序相变峰逐渐变宽

并向低温移动, 当晶粒尺寸为 130 nm 和 70 nm 时, ESR 强度峰值对应的温度分别为 170 K 和 160 K, 说明晶粒尺寸的减小削弱了反铁磁电荷有序相; 在



电荷有序相变温度以下, 这两个样品的 ESR 强度都迅速降低, 表明反铁磁电荷有序相在与铁磁相的竞争中仍然占据优势. 然而, 对于 40 nm 的样品, 在整个测量温度范围内 ESR 强度随着温度的降低单调增加, 长程的电荷有序态不能再被 ESR 强度所识别, 电荷有序转变峰完全消失, 这说明长程的电荷有序态被完全压制, 在反铁磁电荷有序相与铁磁相的竞争中, 铁磁相互作用占据支配地位. 这与 Li 等<sup>[5]</sup>对 Bi<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>MnO<sub>3</sub> 纳米晶粒的宏观磁化强度测量结果相符合.

根据 Oseroff 等<sup>[14]</sup>的模型, ESR 强度起源于锰氧化物中 Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 形成的自旋团簇, 团簇中的锰离子通过短程铁磁双交换作用相互耦合. 根据该自旋团簇模型, 当体系处于高温顺磁态时, ESR 共振强度满足 Arrhnius 公式  $I = I_0 \exp(E_a/k_B T)$ , 其中  $I_0$  是拟合参数,  $E_a$  是激活能,  $k_B$  是玻尔兹曼常数. 图 4 给出了  $\ln I - 1000/T$  关系曲线. 在高温顺磁区, 晶粒尺寸为 1500, 130, 70 nm 三个样品的激活能  $E_a$  差不多相等, 约为 19.8 meV ( $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ ), 而晶粒尺寸为 40 nm 样品的激活能为 9.2 meV. 激活能的减小与铁磁相互作用的增强有关. 随着晶粒尺寸减小, 电荷有序转变温度以下 ESR 强度减弱的趋势变缓, 这可能归因于顺磁向反铁磁转变的成分减小, 因而剩余的顺磁成分增加. 若假定 ESR 强度与顺磁成分成正比, 由 Arrhnius 公式可以计算出在 125 K 时, 130 nm 和 70 nm 样品中残留的顺磁成分分别为 8.2% 和 13.7%. 对于晶粒尺寸为 40 nm 样品, ESR 强度没有明显回落, 这证实了长程电荷有序转变被完全抑制.

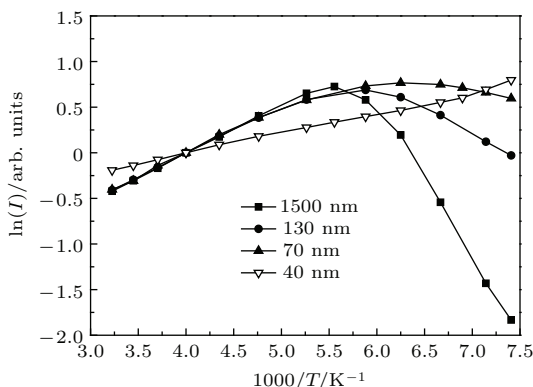


图 4 不同晶粒尺寸 Bi<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>MnO<sub>3</sub> 样品的  $\ln I - 1000/T$  关系

Fig. 4.  $\ln I - 1000/T$  plots of Bi<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>MnO<sub>3</sub> with different particle sizes.

ESR 峰峰线宽  $\Delta H$  对锰氧化物中自旋关联的变化十分灵敏, 为了进一步研究晶粒尺寸效应对 Bi<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>MnO<sub>3</sub> 样品中铁磁和反铁磁耦合的影响, 图 5 给出了不同晶粒尺寸样品线宽随温度变化的关系曲线. 对于 1500 nm 的样品, 线宽随温度的降低急剧减小并在约 150 K 达到最小值, 当温度低于 150 K, 线宽急剧增大, 这些现象与已经报道的电荷有序锰氧化物相一致<sup>[15,16]</sup>. 在电荷有序锰氧化物中, 线宽急剧增加的温度被认为是电荷有序态开始、反铁磁相互作用增强的温度. 当温度低于 125 K 时, 线宽有所减小, 这与 ESR 强度曲线在低温下出现的长程反铁磁相变相对应. 随着晶粒尺寸的减小, 在高温区域, 线宽随着温度的变化逐渐变得平坦; 在低温区域, 线宽随温度降低迅速增加的趋势变缓, 说明反铁磁电荷有序随晶粒尺寸的减小变弱. 当晶粒尺寸从 1500 nm 到 40 nm 范围变化时, 线宽具有最小值的温度几乎相同, 说明晶粒尺寸效应并不影响电荷有序关联的强度, 短程电荷有序在 40 nm 样品中仍然存在<sup>[8]</sup>.

从前面的分析知道, 随着晶粒尺寸的减小, Bi<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>MnO<sub>3</sub> 中长程电荷有序相变逐渐被抑制并转化为短程电荷有序, 铁磁自旋关联随晶粒尺寸的减小明显增强. 在电荷有序锰氧化物中, 高温顺磁态存在铁磁团簇, 一般认为这一短程铁磁关联来自载流子在 Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 之间跳跃产生的双交换相互作用. Rozenberg 等<sup>[15]</sup>的研究表明, 利用 Huber 公式  $\Delta H(T) = ((T - \theta) / T) \Delta H^0$  ( $\theta$  为居里-外斯温度,  $\Delta H^0$  是拟合参数) 可以用来拟合高温顺磁区线宽数据, 居里-外斯温度  $\theta$  的大小表明铁磁相互作用的强弱<sup>[8,16]</sup>. 图 6 给出了  $\Delta H/T - T$  曲线, 可以看出所有样品在高温顺磁区域都满足 Huber 公式. 表 1 给出了由 Huber 公式拟合得到的参数  $\theta$  和  $\Delta H^0$ . 由表 1 可见, 所有样品的居里-外斯温度  $\theta$  均为正值, 表明高温顺磁区域存在短程铁磁关联. Bi<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 体系中顺磁相中的磁团簇现象已被 Bao 等<sup>[13]</sup>的中子散射实验结果所证实. 当晶粒尺寸减小到纳米尺度, 居里-外斯温度  $\theta$  和参量  $\Delta H^0$  都表现出迅速的降低. 居里-外斯温度  $\theta$  随晶粒尺寸的减小而减小, 表明 Bi<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.8</sub>MnO<sub>3</sub> 中铁磁相互作用随晶粒尺寸的减小被削弱. 因此, 晶粒尺寸效应对电荷有序的有效压制并不能归因于铁磁双交换相互作用的增强.

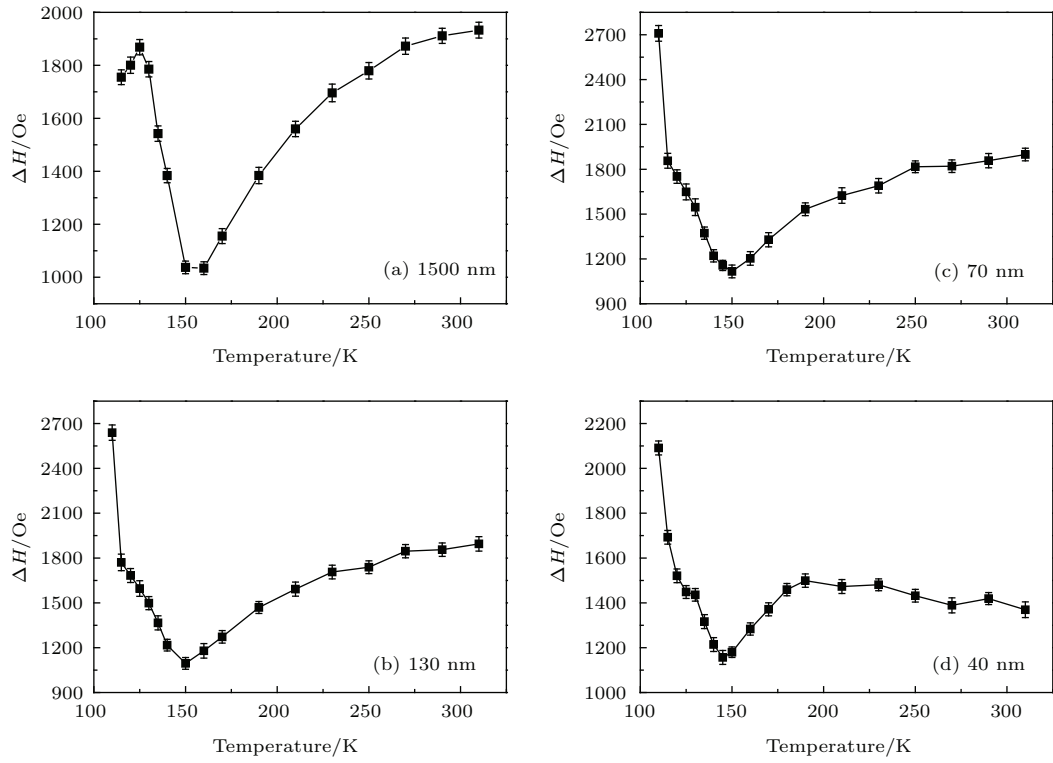


图5 不同晶粒尺寸  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  样品 ESR 线宽随温度变化的关系

Fig. 5. Temperature dependence of ESR line width for  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  with different particle sizes.

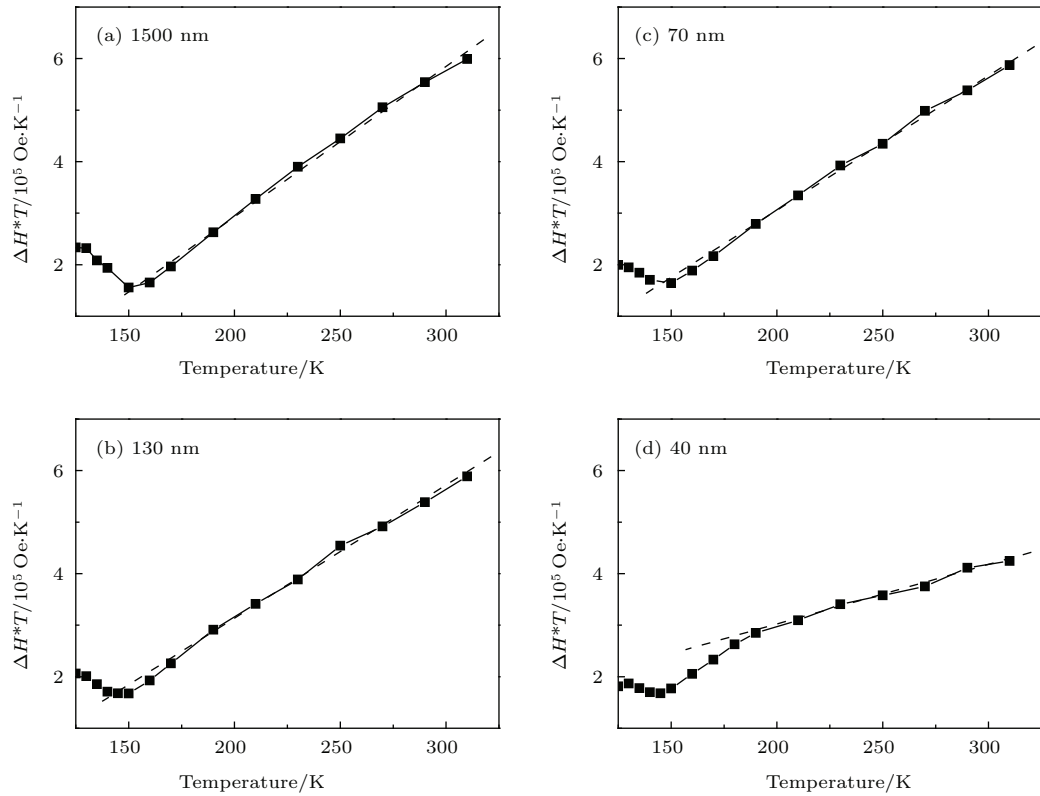


图6 不同晶粒尺寸  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  样品的  $\Delta HT-T$  关系曲线, 虚线是由 Huber 公式拟合的结果

Fig. 6. Temperature dependence of  $\Delta HT$  for  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  with different particle sizes. The dotted lines are the fitted results by Huber's formulation.

表1 不同晶粒尺寸的  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  的  $\theta$  和  $\Delta H^0$   
 Table 1. Particle size dependence of  $\theta$  and  $\Delta H^0$  for  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ .

$d/\text{nm}$	1500	130	70	40
$\theta/\text{K}$	100.71	100.14	86.67	54.44
$\Delta H^0/\text{Oe}$	2937	2669	2470	1175

晶粒尺寸效应削弱铁磁双交换相互作用的现象在铁磁锰氧化物(如  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  [17],  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [18]) 中已有报道. 最近, 在稀土电荷有序锰氧化物 ( $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  [6],  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  [7]) 中也发现了铁磁耦合被削弱的现象. 基于结构和磁性的研究, Jiráček 等 [19] 认为纳米尺度的晶粒表面层的磁无序是引起铁磁耦合被削弱的原因. 为了解释这些现象, 人们提出了纳米晶粒的核壳模型 [20], 自旋构型可分为核和壳两部分. 对于反铁磁电荷有序锰氧化物, 核壳模型假设晶粒表面是光滑的球面, 认为核自旋是反平行排列的电荷有序核, 壳自旋由于表面效应偏离反平行排列形成铁磁壳. 核壳模型忽略了反铁磁电荷有序核与铁磁壳之间的过渡区域, 忽略了晶粒尺寸对双交换相互作用能、库仑排斥能的影响等. 随着晶粒尺寸的减小, 无序的表面自旋将削弱壳内以及壳的临界区域的反铁磁相互作用. 在锰氧化物中存在超交换的反铁磁相互作用和双交换的铁磁相互作用的强烈竞争, 反铁磁相互作用的削弱可以引起表面短程铁磁相互作用的增强; 另一方面, 随着晶粒尺寸的减小, 比表面积增大, 表面自旋无序度加大, 无序的表面自旋并不利于铁磁双交换相互作用, 这可能是导致顺磁区域居里-外斯温度  $\theta$  随晶粒尺寸减小而降低的原因. 因此, 纳米晶粒中电荷有序的有效压制并不能归因于铁磁双交换相互作用的增强. 由于铁磁双交换作用是短程自旋有序, 晶粒尺寸效应对长程反铁磁电荷有序削弱更显著, 当铁磁相互作用在它们的激烈竞争中占据优势时, ESR 强度曲线将不能探测到长程电荷有序相变.

## 4 结 论

利用溶胶-凝胶法制备了晶粒尺寸在 40—1500 nm 范围的  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  样品, 研究了晶粒尺寸对 ESR 强度和线宽的影响. ESR 强度研究表明, 随着晶粒尺寸减小,  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  的长程电荷有序相变逐渐被压制, 同时铁磁相互作用逐

渐增强. 线宽与温度的关系曲线表明, 所有样品具有相同的电荷有序相变起始温度, 这是典型的电荷有序相变特征. 这些结果说明: 晶粒尺寸的减小能够压制长程电荷有序, 但短程电荷有序仍然存在, 晶粒尺寸效应并不影响  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  电荷有序关联的强度. 在  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  纳米晶粒中, 反铁磁自旋序和铁磁自旋序随晶粒尺寸减小都被削弱, 但晶粒尺寸效应对反铁磁电荷有序的削弱更显著. 当铁磁相互作用占据优势时, ESR 强度曲线上电荷有序相变峰完全消失. 该研究有利于深化对电荷有序态形成与融化物理机理的认识, 具有一定的参考价值.

## 参考文献

- [1] Dagotto E, Hotta T, Moreo A 2001 *Phys. Rep.* **344** 1
- [2] Kuwahara H, Okuda T, Tomioka Y, Asamitsu A, Tokura Y 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4316
- [3] Mori S, Chen C H, Cheong S W 1998 *Nature* **392** 473
- [4] Kuwahara H, Moritomo Y, Tomioka Y, Asamitsu A, Kasai M, Kumai R, Tokura Y 1997 *Phys. Rev. B* **56** 9386
- [5] 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]
- [6] Zhang T, Dressel M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 014435
- [7] Zhou S M, Shi L, Yang H P, Wang Y, He L F, Zhao J Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 182509
- [8] Zhou S M, Guo Y Q, Zhao J Y, He L F, Wang C L, Shi L 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 11500
- [9] Kirste A, Goiran M, Respaud M, Vanaken J, Broto J M, Rakoto H, von Ortenberg M, Frontera C, García-Muñoz J L 2003 *Phys. Rev. B* **67** 134413
- [10] García-Muñoz J L, Frontera C, Aranda M A G, Llobet A, Ritter C 2001 *Phys. Rev. B* **63** 064415
- [11] Hill N A, Rabe K M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 8759
- [12] Murakami Y, Shindo D, Chiba H, Kikuchi M, Syono Y 1997 *Phys. Rev. B* **55** 15043
- [13] Bao W, Axe J D, Chen C H, Cheong S W 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 543
- [14] Oseroff S B, Torikachvili M, Singley J, Ali S, Cheong S W, Schultz S 1996 *Phys. Rev. B* **53** 6521
- [15] Rozenberg E, Auslender M, Shames A I, Mogilyansky D, Felner I, Sominskii E, Gedanken A, Mukovskii Y M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 052405
- [16] Kurian J, Singh R 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07D718
- [17] Bhowmik R N, Poddar A, Ranganathan R, Mazumdar C 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 113909
- [18] Gaur A, Varma G D 2006 *J. Phys.: Condens. Matter.* **18** 8837
- [19] Jiráček Z, Hadová E, Kaman O, Knížek K, Maryško, M, Pollert E 2010 *Phys. Rev. B* **81** 024403
- [20] Dong S, Gao F, Wang Z Q, Liu J M, Ren Z F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 082508

# Electron spin resonance study on charge ordering and spin ordering in nanocrystalline $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ \*

Wang Qiang<sup>†</sup>

(Shaanxi Xueqian Normal University, Department of Computer and Electronic Information, Xi'an 710061, China)

( Received 11 February 2015; revised manuscript received 2 July 2015 )

## Abstract

Bi-based manganites  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  samples with different particle sizes were prepared by the sol-gel technique. The effect of particle size on the charge ordering (CO) and spin correlations of  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  was investigated by electron spin resonance (ESR). The variation in ESR intensity with temperature shows that the long-range CO transition is suppressed by the size reduction, and completely disappears as the particle size is reduced to 40 nm. In the paramagnetic (PM) region, the ESR intensity is fitted by the Arrhenius formula. The result shows that the activation energy is significantly enhanced with decreasing of particle size, especially in the 40 nm sample, indicating the enhancement of ferromagnetic (FM) correlations. However, the temperature dependence of ESR line width displays a typical CO characteristics for all samples. Thus, it is suggested that there is the short-range CO state in the 40 nm sample, while the long-range CO transition is completely suppressed. It is found that the onset temperatures of CO states are almost the same in all samples, indicating that the strength of CO correlations is not influenced by size reduction in this compound. A positive Curie-Weiss (CW) temperature is obtained from the line width in high-temperature PM regime, which confirms the existence of FM correlations in this system. Moreover, the value of CW temperature shows a significant decrease with particle size reduction, which indicates that the FM interactions can be weakened by size reduction in this system. Based on the research of ESR intensity and line width, it is concluded that the suppressed CO cannot be attributed to the enhancement of double-exchange FM interactions in  $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  nanoparticles. To explain these behaviors, a core-shell model based on surface effect is proposed. In nanosized CO manganites, the disordered surface spins destroy the collinear antiferromagnetic (AFM) configuration, and favor FM surface layer coupled with the inner AFM core. With the reduction of particle size, the weakening of long-range AFM CO is more significant than that of short-range FM ordering due to the increase of surface spin disorders. With the reduction of particle size, the FM ordering will gradually dominate in the competition between FM ordering and AFM ordering, which results in the disappearance of CO transition peak in the ESR intensity curve.

**Keywords:** perovskite manganite, nanocrystalline, charge ordering, spin ordering

**PACS:** 75.47.Lx, 73.63.Bd, 75.25.Dk, 75.25.-j

**DOI:** 10.7498/aps.64.187501

\* Project Supported by the Natural Science Basic Research of Shaanxi Province, China (Grant No. 2011JM1018).

† Corresponding author. E-mail: [qwangxj@163.com](mailto:qwangxj@163.com)