

热处理对钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ 离子价态和磁结构的影响

武力乾 齐伟华 李雨辰 李世强 李壮志 唐贵德 薛立超 葛兴烁 丁丽莉

Influence of thermal treatment on the ionic valence and the magnetic structure of perovskite manganites $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$

Wu Li-Qian Qi Wei-Hua Li Yu-Chen Li Shi-Qiang Li Zhuang-Zhi Tang Gui-De Xue Li-Chao Ge Xing-Shuo Ding Li-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 027501 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.027501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.027501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I2>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

多铁材料 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 的介电、铁磁特性和高温磁相变

Dielectric properties and high temperature magnetic behavior on multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ceramics

物理学报.2015, 64(24): 247502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247502>

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

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

物理学报.2015, 64(18): 187501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187501>

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>

热处理对钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ 离子价态和磁结构的影响*

武力乾¹⁾ 齐伟华¹⁾ 李雨辰²⁾ 李世强¹⁾ 李壮志¹⁾ 唐贵德^{1)†}
薛立超¹⁾ 葛兴烁¹⁾ 丁丽莉¹⁾

1) (河北师范大学物理科学与信息工程学院, 河北省新型薄膜材料实验室, 石家庄 050024)

2) (中国电子科技集团公司第四十六研究所, 天津 300220)

(2015年8月7日收到; 2015年10月29日收到修改稿)

对于磁性氧化物的磁有序, 传统的观点用超交换相互作用 (SE) 和双交换相互作用 (DE) 模型进行解释, 其出发点都建立在全部氧离子是 -2 价的基础上. 例如, 对于 LaMnO_3 , 认为其中的 La 和 Mn 都处于 $+3$ 价, 用 SE 模型解释相邻 Mn^{3+} 离子间的反铁磁序; 当以二价的 Sr 离子替代一部分 La 离子后, 认为等量的 Mn^{3+} 离子变为 Mn^{4+} 离子, 用 DE 模型解释相邻 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子间的铁磁序. 然而, 事实上在氧化物中存在一部分负一价氧离子. Cohen [*Nature* **358** 136] 利用密度泛函理论计算了 BaTiO_3 的价电子态密度, 结果得到只有 Ba 离子的化合价与传统观点相同, 为 $+2$ 价; 而 Ti 和 O 分别为 $+2.89$ 价和 -1.63 价, 不是传统观点的 $+4$ 价和 -2 价, 但是与多年来关于氧化物电离度的研究 [*Rev. Mod. Phys.* **42** 317] 和 X 射线光电子谱 (XPS) 的研究结果相符合. 本文经过不同热处理条件制备了名义成分为 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ 的三个样品, 通过对样品的 XPS 分析, 发现样品中不存在 Mn^{4+} 离子, 只存在 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 离子, 平均价态随热处理程序的增加而升高. 尽管三个样品有相同的晶体结构, 但磁矩明显不同. 对于这样的性能, 不能用 SE 和 DE 模型解释其磁结构. 利用本课题组最近在研究尖晶石结构铁氧体磁有序过程中提出的 O 2p 巡游电子模型解释了这种现象, 利用样品在 10 K 的磁矩估算出的 Mn 离子平均价态变化趋势与 XPS 分析结果一致. O 2p 巡游电子模型的出发点建立在氧化物中存在一部分负一价氧离子的基础上, 这是其与 SE 和 DE 模型的根本区别.

关键词: 钙钛矿锰氧化物, 晶体结构, 磁性, X 射线光电子谱

PACS: 75.47.Lx, 91.60.Ed, 74.25.Ha, 33.60.+q

DOI: 10.7498/aps.65.027501

1 引言

由于具有丰富的物理和化学性质以及潜在的应用前景, 多年来 ABO_3 型钙钛矿结构锰氧化物 $R_{1-x}T_x\text{MnO}_3$ 受到国内外科技界的广泛关注^[1-18]. 其中 R 代表 La, Pr, Nd 等稀土元素, T 代表 Sr, Ca 等碱土元素. 例如, 典型材料 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, 当 $x = 0$ 时, 即 LaMnO_3 , 样品具有反铁磁结构, 其磁矩为 0^[19]; 当 $x > 0$ 时, 样品的

磁矩逐渐增大; 当 x 达到 0.15^[2] 或 0.20^[19] 时, 样品的磁矩达到最大值. 在这类材料中, 稀土和碱土元素的有效离子半径^[20] 较大, 占据晶格中空间较大的 A 位, Mn 离子的有效离子半径较小, 占据空间较小的 B 位. 传统理论认为所有这类样品中氧离子全部为负二价, 在 LaMnO_3 中 La 和 Mn 均为正三价, 其反铁磁结构源于 Mn^{3+} 离子间的超交换相互作用 (SE). 在 $R_{1-x}T_x\text{MnO}_3$ 中, 样品中一部分 Mn^{3+} 离子转变为 Mn^{4+} 离子, 并且 Mn^{4+} 离子的含量与 x 相同, 认为样品的磁矩源于 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子

* 国家自然科学基金 (批准号: 11174069)、河北省自然科学基金 (批准号: A2015205111) 和河北省教育厅青年基金 (批准号: QN20131008) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tanggd@mail.hebtu.edu.cn.

间磁矩平行排列,并用双交换作用(DE)解释这种磁结构.然而利用SE和DE模型不能定量描述样品磁矩随掺杂量 x 的变化.

DE模型的基本物理图像一般用 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 间的相互作用说明^[5]:如果晶体中 $\text{Mn}^{3+}(3d^4 : t_{2g}^3 e_g^1)$ 和 $\text{Mn}^{4+}(3d^3 : t_{2g}^3 e_g^0)$ 离子同时存在,也就是说引入了部分空的 e_g 轨道.由于 t_{2g} 电子的能量较低,它与 O^{2-} 的 $2p$ 态的重叠很小,3个 t_{2g} 电子形成了局域电子,其自旋为 $3/2$.但 e_g 电子态的能量较高,它与 O^{2-} 的 $2p$ 态之间有较强的杂化,因而 O^{2-} 的一个 $2p$ 电子可以转移到 Mn^{4+} 的空 e_g 轨道,同时, Mn^{3+} 的 e_g 电子转移到 O^{2-} ,这一过程使 e_g 电子从 Mn^{3+} 跳跃到 Mn^{4+} 且并不改变体系的能量,由此形成导电性;同时受洪特定则的制约,巡游 e_g 电子的自旋与局域的 t_{2g} 电子的自旋必须平行排列,从而导致铁磁性排列.

Chikazumi^[21]用 MnO 中 $\text{Mn}^{2+}(3d^5)-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{2+}(3d^5)$ 间的反铁磁序解释SE模型: O^{2-} 离子的电子结构为 $1s^2 2s^2 2p^6$,其外层 p -轨道向 Mn 离子的外层轨道伸展, $2p$ 电子可分别进入相邻 Mn^{2+} 离子的 $3d$ 轨道. Mn^{2+} 离子有5个 $3d$ 电子,已达 $3d$ 次壳层的半满状态.受洪特定则的限制, O 离子的 $2p$ 电子进入 Mn^{2+} 的 $3d$ 轨道后,其自旋方向必须与原有的5个 $3d$ 电子自旋方向相反.由于 O 离子外层轨道的两个 $2p$ 电子自旋方向相反,导致两个 Mn^{2+} 离子磁矩反平行.容易看出,按照这个模型,在 $\text{Mn}^{3+}(3d^4)-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}(3d^3)$ 键上, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子磁矩也应反平行,与上述DE模型的结果相矛盾.

实际上,氧化物中的氧离子并非全部为负二价.Cohen^[22]利用密度泛函理论计算了 BaTiO_3 的价电子态密度,结果得到只有Ba离子的化合价与传统观点相同,为+2价;而Ti为+2.89价,不是传统观点的+4价; O 为-1.63价,表明材料中平均存在37%的负一价氧离子.Dupin等^[23]通过X射线光电子谱(XPS)分析,给出 TiO_2 , ZrO_2 , CoO , CaO 和 SrO 中氧离子的平均化合价分别为-1.15,-1.18,-1.05,-1.78和-1.85.根据Dupin等的观点,本课题组^[24]最近利用XPS研究了 BaTiO_3 和几种氧化物的化合价,得到 BaTiO_3 中的氧离子为-1.55价,与Cohen的计算结果接近;得到 MnO , CoO , ZnO , NiO 和 CuO 的中氧离子化合价分别为

-1.71,-1.70,-1.67,-1.70和-1.56.许多电离子度研究文献也给出了类似的结果^[25-29].显然,氧化物中大量负一价氧离子的存在,必然会影响其物理和化学性质.所以研究离子化合价对材料性质的影响十分必要.

本文采用不同的热处理条件制备了名义成分为 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ 的三个样品,实验结果表明,尽管样品的晶体结构相同,但是样品的磁矩和XPS存在显著差别.利用Dupin等^[23]提出的方法分析样品的XPS,发现样品中不存在 Mn^{4+} 离子,因而不能用双交换作用模型解释其磁结构.而利用本课题组最近提出的 $\text{O} 2p$ 巡游电子模型对样品的磁矩随热处理条件的变化给出了合理的解释.

2 样品的制备

本文经过不同热处理条件制备了名义成分为 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ 的三个样品,分别用 A_1 , A_2 和 A_3 表示.利用溶胶-凝胶法制备样品^[16,30-34],实验步骤如下:1)将高纯度(99.99%)的 La_2O_3 在1073 K下热处理3 h,以除去其中的 CO_2 和水;按所欲配制样品的名义成分先将干燥好的 La_2O_3 进行称量;在烧杯中加入约500 mL去离子水,将称量好的 La_2O_3 加入烧杯中,边滴入浓 HNO_3 边搅拌,直至溶液澄清透明;按名义配比依次加入 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.5%)和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50%溶液),滴入适量的浓 HNO_3 以保持溶液pH值为3—4,防止金属离子水解而形成沉淀;加入一定量的金属离子络合剂柠檬酸(99.5%)和乙二醇(1.111 g/mL),以防止金属离子之间发生缔合,从而达到均匀分散的目的;将混合溶液在磁力搅拌器中连续搅拌1 h,直至溶液澄清透明;2)将溶液置于363 K恒温的水浴锅中保持24 h使之成为凝胶状;将凝胶放入干燥箱中,在373 K下烘干12 h,然后每升高10 K停留30 min,升温至473 K干燥24 h;3)将样品从干燥箱中取出,每个样品研磨约40 min;将研磨好的样品装入坩埚中放入马弗炉内进行热处理,在473—673 K每隔25 K停留30 min;在673—773 K每隔10 K停留30 min,在773 K下热处理10 h;然后研磨30 min,得到粉末状样品.这时样品已经形成 ABO_3 型钙钛矿结构,但晶粒粒径很小,不便于研究样品的本征磁性,因而还需进行进一步的热

处理.

三个样品不同的热处理条件列于表 1. A₁ 经过 2 次热处理, 先将粉体在 1073 K 热处理 10 h, 后将粉体压制成薄片, 经过 1273 K 煅烧 10 h; A₂ 经过 3 次热处理, 前两次处理条件与 A₁ 相同, 最后将

粉体在 1273 K 煅烧 10 h; A₃ 经过 4 次热处理, 先将粉体在 873 K 热处理 5 h, 后三次处理条件与 A₂ 相同. 这些热处理都在马弗炉中进行, 每一步热处理后都将样品研磨 30 min, 再进行下一步处理. 完成所有热处理程序后, 再研磨成粉体, 用于表征.

表 1 La_{0.95}Sr_{0.05}MnO₃ 系列样品的热处理条件

Table 1. Thermal-treatment conditions of the three samples with the nominal composition La_{0.95}Sr_{0.05}MnO₃.

样品	热处理次数	热处理条件: 样品状态/热处理温度 (K)/热处理时间 (h)			
A ₁	2	粉体/1073/10	块体/1273/10		
A ₂	3	粉体/1073/10	块体/1273/10	粉体/1273/10	
A ₃	4	粉体/873/5	粉体/1073/10	块体/1273/10	粉体/1273/10

3 样品的表征

3.1 样品的晶体结构表征

用荷兰帕纳科公司生产的 X'pert Pro 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测试样品的晶体结构. X 射线管电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描角度范围为 15° ≤ 2θ ≤ 120°, 步长为 0.0167°. 样品的 XRD 谱如图 1 所示. 对衍射谱的分析表明, 三个样品均为

单相钙钛矿结构, 空间群为 R $\bar{3}c$. 利用 X'Pert High-Score Plus 软件拟合样品的 XRD 谱, 得到样品的晶格常数 a , c , 晶胞体积 v , 氧离子与 B 位金属离子之间的距离 d_{BO} , 列于表 2. 可以看出三个样品的参数都十分接近. 利用谢乐公式估算了样品的晶粒粒径, 发现三个样品的晶粒粒径都大于 100 nm.

3.2 样品的磁性表征

利用美国量子设计公司生产的物理性能测量系统 (PPMS) 测量了样品的磁性. 样品的磁热曲线和在 10 K 的磁滞回线如图 2 所示. 从而得到样品的居里温度 T_C 和在 10 K 温度下的饱和磁化强度 σ_S 、平均分子磁矩 μ_{exp} 、矫顽力 $\mu_0 H_c$ 和剩余磁化强度 σ_r , 列于表 3. 可以看出, 从 A₁ 到 A₃, 居里温度从 94 K 增加到 142 K, 平均每个分子的磁矩从 1.85 μ_B 迅速增加到 3.22 μ_B . 由于样品的晶体结构参数没有明显变化, 我们认为样品磁性的变化是由离子价态变化导致的.

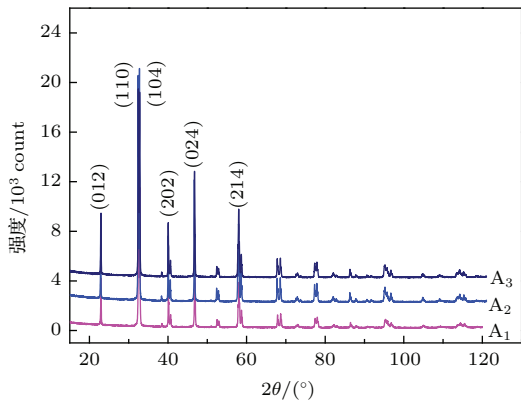


图 1 La_{0.95}Sr_{0.05}MnO₃ 系列样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns for the samples La_{0.95}Sr_{0.05}MnO₃.

表 2 La_{0.95}Sr_{0.05}MnO₃ 系列样品 XRD 谱的 Rietveld 拟合结果, a 和 c 是晶格常数, v 是晶胞体积, d_{BO} 是 Mn—O 键长

Table 2. Rietveld fitted results of the XRD patterns for the La_{0.95}Sr_{0.05}MnO₃ samples. a and c are the lattice parameters, v is the cell volume, and d_{BO} is Mn—O bond length.

样品	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$v/\text{Å}^3$	$d_{BO}/\text{Å}$
A ₁	5.5268	13.337	352.80	1.9644
A ₂	5.5272	13.348	353.14	1.9656
A ₃	5.5289	13.345	353.28	1.9675

表 3 La_{0.95}Sr_{0.05}MnO₃ 系列样品的居里温度 T_C 和在 10 K 的比饱和磁化强度 σ_S 、剩磁 σ_r 和矫顽力 H_c , μ_{exp} 是由 σ_S 计算出的平均分子磁矩

Table 3. The Curie temperature T_C of the La_{0.95}Sr_{0.05}MnO₃ samples, and specific saturation magnetization σ_S , the coercivity H_c and the remanence σ_r of the La_{0.95}Sr_{0.05}MnO₃ samples measured at 10 K. μ_{exp} is the magnetic moments per formula of the samples at 10 K.

样品	T_C /K	σ_S /Am ² ·kg ⁻¹	μ_{exp} / μ_B	$\mu_0 H_c$ /mT	σ_r /Am ² ·kg ⁻¹
A ₁	94	43.26	1.85	2.65	10.44
A ₂	120	61.57	2.64	8.24	4.72
A ₃	142	75.16	3.22	7.81	4.39

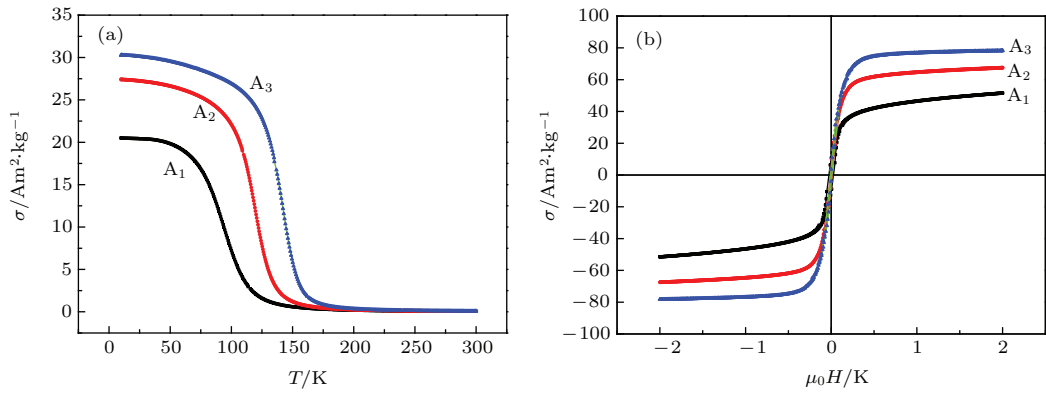


图2 (a) 在 50 mT 磁场下样品的比磁化强度 σ 随着温度 T 的变化关系; (b) 在 10 K 温度下样品的磁滞回线
 Fig. 2. (a) Dependences on temperature T of the specific magnetizations σ for the samples with a 50 mT applied magnetic field; (b) the magnetic hysteresis loops for the samples measured at 10 K.

3.3 样品的 X 射线光电子谱表征

利用日本产 PHI5000 型 X 射线光电子谱 (XPS) 仪研究了样品的光电子谱. 使用 Al K_{α} 射线 (1486.6 eV). 利用碳玷污的 C1s 束缚能 (284.8 eV) 对峰位进行校准. 用 XPSPEAK 4.1 版程序中的 Gaussian-Lorentzian 对称函数对 O 1s 窄谱进行分峰拟合 [35].

图 3(a) 给出了三个样品的归一化 O 1s 谱. 可以看出在 O 1s 主峰的右侧存在一个卫星峰, 卫

星峰与主峰的强度比依照从 A₁ 到 A₃ 的顺序而减小. 根据 Dupin 等 [23] 提出的 O 1s 谱分析方法, 每一个 O 1s 谱可用束缚能从低到高的 3 个对称的峰拟合, 分别对应 O²⁻ 离子, O⁻ 离子和表面吸附氧, 如图 3(b)–(d) 和表 4 所示. 可以看出, 从 A₁ 到 A₃, O⁻ 离子的含量逐渐降低, 氧的平均化合价从 -1.55 价变化到 -1.66 价, 与 Cohen [22] 利用密度泛函理论计算出的 BaTiO₃ 中 O 离子的平均化合价 (-1.63) 比较接近.

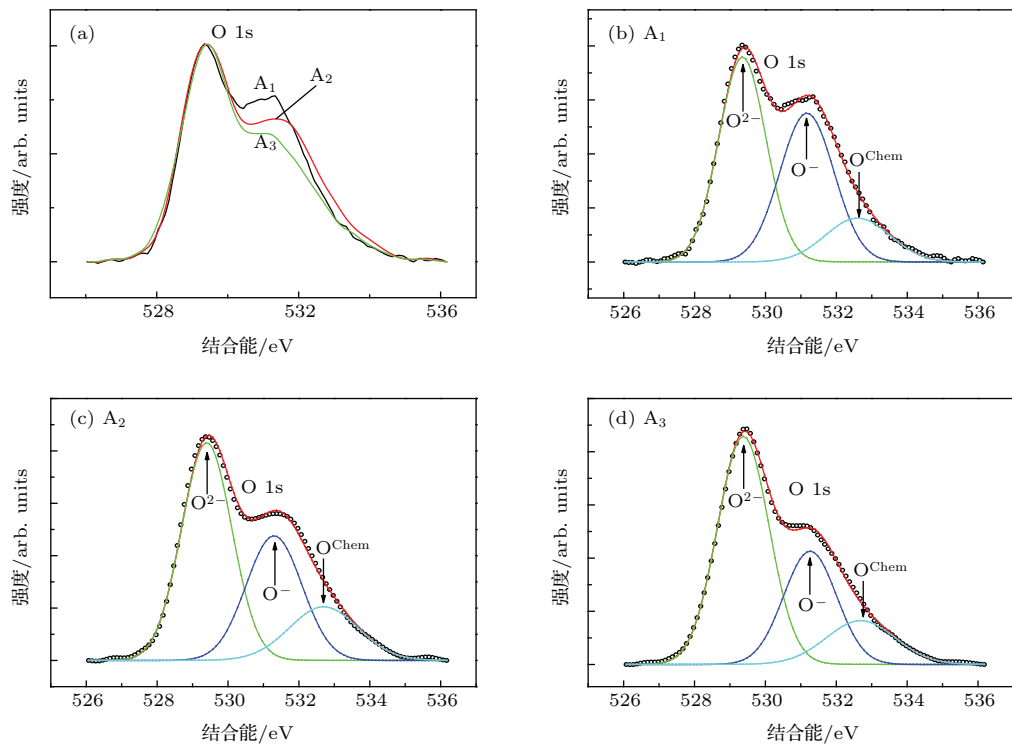


图3 La_{0.95}Sr_{0.05}MnO₃ 系列样品 O 1s 主峰的强度归一化光电子谱 (a) 和各样品的 O 1s 谱拟合结果 (b)–(d)
 Fig. 3. Normalized O 1s photoelectron spectra for the La_{0.95}Sr_{0.05}MnO₃ samples (a) and O 1s photoelectron spectra with fitting results for the samples (b)–(d).

为估算La离子的平均化合价,我们通过烧结制备了La₂O₃块体,测量了其La3d谱和O 1s谱,示于图4.图4(a)示出样品A₁, A₂, A₃和La₂O₃块体的归一化La3d_{5/2}光电子谱.从图4(a)中的4条谱线可以看出,虽然束缚能位于838 eV附近的卫星峰强度存在差别,但是位于834.4 eV的主峰十分相似. Sunding等^[36]认为这个卫星峰和主峰强度比值与样品的电离度有关,但却通过对于主峰的分峰研究La离子的价态.注意到通过主峰区分La²⁺和La³⁺离子存在较大的不确定性^[36],我们通过图4(b)中La₂O₃块体的O1s谱估算La离子的平均化合价.图4(b)的拟合结果不含化学吸附氧,是因为在测试XPS前,我们用氩离子束对样品块体刻蚀了20 s,除去了表面层.应用与图3相同的方法,从图4(b)可得La₂O₃中氧离子的平均化合价为-1.54,从而得到La的平均化合价为2.31.我们以La₂O₃中La的平均化合价2.31作为样品A₁, A₂和A₃中La的平均化合价.在Sr3d光电子谱上没有发现除主峰以外的卫星峰,因此,我们认为Sr离子全部为+2价.

表4 La_{0.95}Sr_{0.05}MnO₃系列样品的O1s光电子谱拟合结果,低束缚能峰代表O²⁻,中间的峰代表O⁻,高束缚能峰代表O^{Chem}(表面的化学吸附氧),V_{alO}代表氧离子的平均化合价

Table 4. Fitting results for O 1s photoelectron spectra for the La_{0.95}Sr_{0.05}MnO₃ samples. The lower BE (binding energy) peak is assigned to O²⁻ ions, the middle BE peak is assigned to O⁻ ions, and the higher BE peak is assigned to O^{Chem}, chemically adsorbed oxygen on the surface. V_{alO} represents the average valence of the oxygen anions.

样品	峰位/eV	半高宽/eV	峰面积/%	V _{alO}
A ₁	529.35	1.57	47.14	-1.55
	531.17	1.80	39.11	
	532.60	2.15	13.75	
A ₂	529.40	1.67	50.73	-1.61
	531.30	1.85	32.00	
	532.70	2.29	17.27	
A ₃	529.38	1.71	56.48	-1.66
	531.26	1.76	28.70	
	532.69	2.30	14.82	

由于在Mn 2p光电子谱上很难区分主峰和卫星峰,我们用O, La和Sr的平均化合价计算Mn的平均化合价.得到A₁, A₂和A₃中Mn的平均化合

价分别为2.36, 2.54和2.69,如表5所示.可见,这样得到的Mn的平均化合价和Cohen^[22]计算出的BaTiO₃中Ti的化合价(2.89)都明显低于3价.

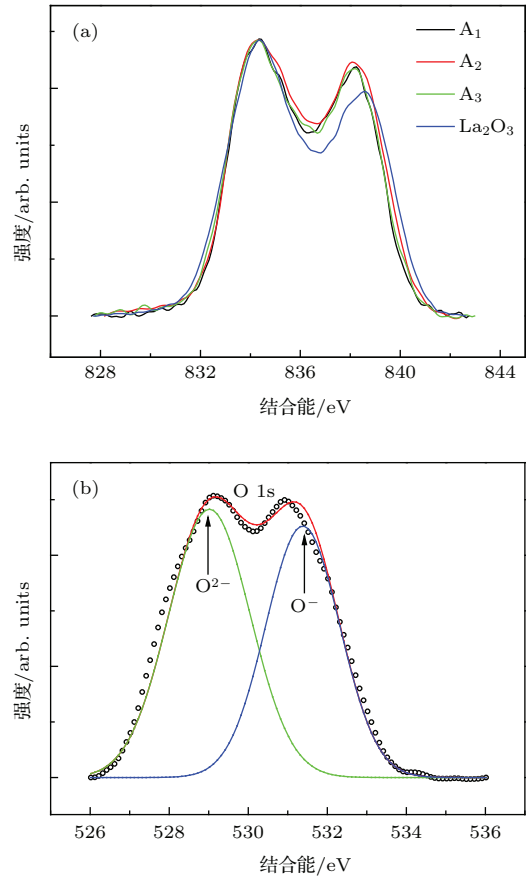


图4 (a) La_{0.95}Sr_{0.05}MnO₃系列样品和La₂O₃的La 3d_{5/2}光电子谱;(b) La₂O₃的O 1s谱及其拟合结果

Fig. 4. (a) La 3d_{5/2} photoelectron spectra for the samples La_{0.95}Sr_{0.05}MnO₃ and La₂O₃; (b) O 1s photoelectron spectra for the sample La₂O₃ with fitting results.

表5 La_{0.95}Sr_{0.05}MnO₃系列样品中Mn离子平均化合价V_{alM}的计算结果.V_{alO}, V_{alL}和V_{alS}是由XPS分析得到的O, La和Sr离子的平均化合价

Table 5. Average valences, V_{alM} of Mn cations calculated using V_{alO}, V_{alL} and V_{alS} measured using XPS.

样品	平均化合价			
	V _{alO}	V _{alL}	V _{alS}	V _{alM}
A ₁	-1.55	2.31	2	2.36
A ₂	-1.61	2.31	2	2.54
A ₃	-1.66	2.31	2	2.69

4 关于样品化合价对磁矩影响的讨论

根据Cohen^[22]和Dupin等^[23]的报道以及上述实验,至少可以得到两个定性的结果:1)样品

中存在一部分 O^- 离子, 因而在其外层轨道存在 O $2p$ 空穴, 这与 Cui 等 [37] 在讨论 $NiCo_2O_4$ 的光致发光谱时提出的观点相似; 2) 在我们的样品中不存在 Mn^{4+} 离子, 只存在 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 离子, 随着热处理程序的增加, 一部分 Mn^{2+} 离子转变为 Mn^{3+} 离子, 导致样品磁矩发生变化.

这种磁结构不能用传统的超交换和双交换作用模型 [4,38] 进行解释, 但可以用我们课题组最近在研究尖晶石铁氧体的磁有序问题时提出的 O $2p$ 巡游电子模型 [39-46] 给出解释. 该模型基于以下三点: 1) 考虑到样品中存在一部分 O^- 离子, 在 O^- 离子外层电子轨道存在 O $2p$ 空穴, 因此 O^{2-} 离子外层轨道的 $2p$ 电子就有一定的概率以阳离子为媒介跳跃到相邻 O^- 离子的 $2p$ 空穴上, 并保持自旋方向不变, 形成巡游电子; 2) 一个 O^{2-} 离子外层轨道自旋方向相反的两个 O $2p$ 电子分别成为 A, B 子晶格中的巡游电子; 3) 在 B 子晶格中, O $2p$ 巡游电子在运动过程中自旋的方向保持不变, Mn 离子的 $3d$ 电子 (包括局域电子和巡游电子) 自旋的方向必须遵守洪特定则; 又因为 $3d$ 过渡族金属的 $3d$ 壳层最多只能容纳 5 个自旋方向相同的电子 [47]. 因此, 当巡游电子到达 Mn^{3+} 离子 ($3d$ 电子数目 $n_d = 4$) 时, 其自旋方向与多数自旋方向相同; 当巡游电子到达 Mn^{2+} 离子 ($n_d = 5$) 时, 其自旋方向与多数自旋方向相反, 如图 5 所示 [46].

图 5 (a)–(e) 给出一个自旋向上的 O $2p$ 电子 ($e^- \uparrow$) 巡游过程. 图中 $3d$ 能级上的一个箭头代表一个 $3d$ 电子, “ \uparrow ” 和 “ \downarrow ” 符号分别表示自旋方向向上和向下的电子; “ Δ ” 表示一个 O $2p$ 空穴, 即在该处缺少一个自旋向上的 O $2p$ 电子. 处于图 5 (a) 状态的一段离子链 $O^{\downarrow\uparrow}-Mn^{2+}-O^{\downarrow\uparrow}-Mn^{3+}-O^{\downarrow\Delta}$, 右端的 O 离子有一个 O $2p$ 空穴 “ Δ ”, 中间氧离子自旋向上的 O $2p$ 电子就有一定概率经过 Mn^{3+} 离子跳跃到右端的 O $2p$ 空穴上, 如图 5 (b) 所示, 从而形成如图 5 (c) 的状态. 类似地, 左端氧离子自旋向上的 O $2p$ 电子也可经历图 5 (d) 所示的过程, 经过 Mn^{2+} 离子跳跃到中间的氧离子, 使离子链最终变成图 5 (e) 所示的状态. 从图 5 (a)–(e), O $2p$ 电子的跃迁过程, 也可看成 O $2p$ 空穴 “ Δ ” 从右端的氧离子跃迁到左端氧离子的过程.

按照这种跃迁机理, 当巡游电子跳跃到 $Mn^{3+}(3d^4)$ 离子时, 巡游电子的自旋方向必须平行

于局域 $3d$ 电子的自旋方向, 而当跳跃到 $Mn^{2+}(3d^5)$ 离子时, 巡游电子的自旋方向必须与局域 $3d$ 电子的自旋方向反平行. 又因为巡游电子在跳跃过程中保持自旋方向不变, 所以 $Mn^{3+}(3d^4)$ 离子与 $Mn^{2+}(3d^5)$ 离子的局域 $3d$ 电子的自旋方向必须反平行排列, 如图 5 (a)–(e) 所示. 如果假设 $Mn^{3+}(3d^4)$ 离子与 $Mn^{2+}(3d^5)$ 离子局域电子的自旋方向平行排列, 如图 5 (f) 所示, 虽然中间氧离子自旋向上的巡游电子可以经 $Mn^{3+}(3d^4)$ 离子跳到右端的氧离子上, 但是左端氧离子自旋向上的巡游电子却不能经 $Mn^{2+}(3d^5)$ 离子跳到中间的氧离子上. 这是因为受到 Hund 定则的限制, 在一个能级上不能同时容纳自旋方向相同的两个电子.

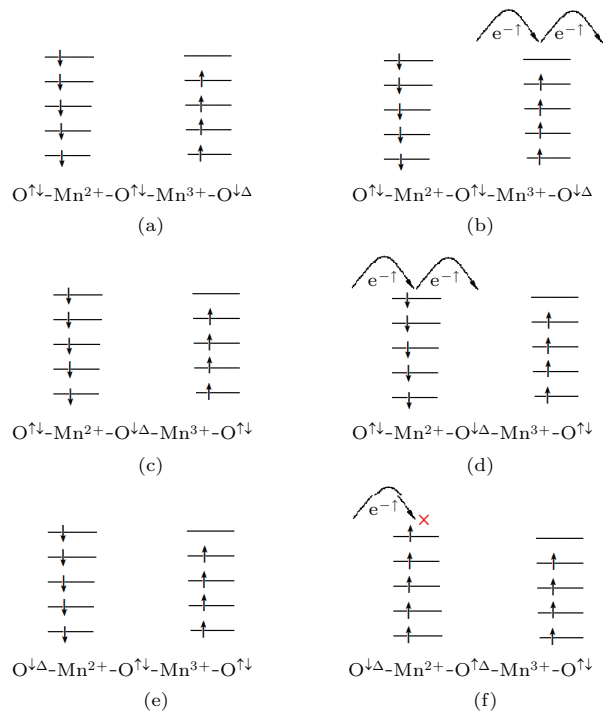


图 5 (a)–(e) Mn^{2+} 与 Mn^{3+} 离子磁矩反平行排列时 O $2p$ 电子在 $O^{2-}-Mn^{2+}-O^{2-}-Mn^{3+}-O^{1-}$ 链上的巡游过程; (f) 假设 Mn^{2+} 与 Mn^{3+} 离子平行排列, O $2p$ 电子巡游受阻示意图 [46]

Fig. 5. Schematic diagrams of the hopping process of itinerant electrons along $O^{2-}-Mn^{2+}-O^{2-}-Mn^{3+}-O^{1-}$ bonds when the magnetic moment directions of the Mn^{2+} cations are assumed to be antiparallel to those of Mn^{3+} (a)–(e), and schematic diagrams the itinerant electrons can not hop along $O^{2-}-Mn^{2+}-O^{2-}-Mn^{3+}-O^{1-}$ bonds if the magnetic moment directions of the Mn^{2+} cations are assumed to be parallel to those of Mn^{3+} (f) [46].

按照这个 O $2p$ 巡游电子模型, 由于 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 离子的磁矩分别为 $4\mu_B$ 和 $5\mu_B$, 容易利用

表3中实验测出的样品在10 K的磁矩 μ_{exp} , 计算出平均每个分子中 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 离子的含量 m_3 和 m_2 ,

$$4m_3 - 5m_2 = \mu_{\text{exp}}, \quad m_3 + m_2 = 1.$$

表6中列出了 m_3 和 m_2 的数据以及Mn离子的平均化合价 V_{alM} . 可以看出由磁矩计算出的 V_{alM} 与表5中根据XPS计算出的值 V_{alM} 具有相同的变化趋势, 但由XPS得出的 V_{alM} 偏小. 这是由于样品表面的O 1s谱给出的 O^- 离子峰强偏高^[48], 导致O离子的平均化合价偏小.

表6 由 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ 系列样品在10 K的磁矩 μ_{exp} 估算出的平均每个分子中 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 离子的含量 m_3 和 m_2 以及Mn离子的平均化合价 V_{alM} .
Table 6. The cation contents, m_3 and m_2 , for Mn^{3+} and Mn^{2+} , and average valences, V_{alM} , of Mn cations, calculated using μ_{exp} .

样品	$\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{B}}$	m_3	m_2	V_{alM}
A ₁	1.853	0.7614	0.2386	2.761
A ₂	2.638	0.8487	0.1513	2.849
A ₃	3.220	0.9133	0.0867	2.913

O 2p 巡游电子模型的出发点建立在氧化物中存在一部分负一价氧离子的基础上, 这是其与SE和DE模型的根本区别. O 2p 巡游电子模型认为, 一个氧离子外层轨道自旋相反的两个电子是造成磁性氧化物两个子晶格(例如 MnO , Fe_3O_4 等)具有相反磁矩方向的原因, 而洪特定则对于原子次壳层中电子自旋方向的限制是一个子晶格中出现离子磁矩反平行(例如在钙钛矿结构锰氧化物中以少量Fe替代Mn^[16])的原因. 从而明确指出了这两种反铁磁序物理机理的不同. 因而应用O 2p 巡游电子模型不仅解释了用SE和DE模型难以解释的Ti, Cr, Mn掺杂尖晶石铁氧体^[39-46]和钙钛矿结构锰氧化物的磁有序问题, 而且阐明了氧化物磁有序的物理图像.

5 结 论

通过XRD, PPMS和XPS研究, 发现经不同热处理程序制备的名义成分为 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ 的三个样品A₁, A₂和A₃的晶格常数没有明显变化, 但样品的居里温度、在10 K的磁矩以及样品中O

和Mn离子的平均化合价绝对值随热处理程序的增加而升高. 样品中除存在 O^{2-} 离子外还存在一部分 O^- 离子, 不存在 Mn^{4+} 离子, 只存在 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 离子. 因而样品的磁结构不能用传统的双交换相互作用模型(必须存在 Mn^{4+} 离子)进行解释. 应用本课题组在研究尖晶石铁氧体磁有序过程中提出的O 2p 巡游电子模型成功解释了这种现象, 并且应用10 K温度下样品的实验磁矩估算了样品中 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 离子的含量和Mn离子的平均化合价. 估算出的Mn离子平均化合价随样品热处理程序增加而增大, 与XPS实验给出的变化趋势一致. 与SE和DE模型比较, O 2p 巡游电子模型的主要特点在于考虑到钙钛矿锰氧化物中存在一部分 O^- 离子, 在其外层轨道存在O 2p 空穴; O^{2-} 离子上的O 2p 电子有一定概率以Mn离子为媒介向相邻 O^- 离子的O 2p 空穴跃迁, 并保持自旋方向不变, 形成巡游电子; 在O-Mn-O-Mn-O离子链上, 受洪特定则的限制, Mn^{2+} 离子与 Mn^{3+} 离子的磁矩必须反平行排列.

参考文献

- [1] Helmolt R V, Wecker J, Holzapfel B, Schultz L, Samwer K 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2331
- [2] Urushibara A, Moritomo Y, Arima T, Asamitsu A, Kido G, Tokura Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 14103
- [3] Tokura Y, Tomioka Y 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 1
- [4] Salamon M B, Jaime M 2001 *Rev. Modern. Phys.* **73** 583
- [5] Sun Y, Tong W, Xu X J, Zhang Y H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 643
- [6] Lu Y, Li Q A, Di N L, Li R W, Ma X, Kou Z Q, Cheng Z H 2003 *Chin. Phys.* **12** 1301
- [7] Tang G D, Hou D L, Chen W, Zhao X, Qi W H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 144101
- [8] Tang G D, Hou D L, Li Z Z, Zhao X, Qi W H, Liu S P, Zhao F W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 261919
- [9] Tang G D, Hou D L, Chen W, Hao P, Liu G H, Liu S P, Zhang X L, Xu L Q 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 152503
- [10] Tang G D, Liu S P, Zhao X, Zhang Y G, Ji D H, Li Y F, Qi W H, Chen W, Hou D L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 121906
- [11] Liu S P, Tang G D, Li Z Z, Qi W H, Ji D H, Li Y F, Chen W, Hou D L 2011 *J. Alloy Comp.* **509** 2320
- [12] Jiang K, Gong S K 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3035
- [13] Hu L, Sun Y P, Wang B, Luo X, Sheng Z G, Zhu X B, Song W H, Yang Z R, Dai J M 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 097504
- [14] Hong F, Cheng Z X, Wang J L, Wang X L, Dou S X 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 102411

- [15] Liu N, Yan G Q, Zhu G, Guo H Y 2012 *Rare Metals* **31** 135
- [16] Yang H, Qi W H, Ji D H, Shang Z F, Zhang X Y, Xu J, Lang L L, Tang G D 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 087503 (in Chinese) [杨虹, 齐伟华, 纪登辉, 尚志丰, 张晓云, 徐静, 郎莉莉, 唐贵德 2014 物理学报 **63** 087503]
- [17] Khan M H, Pal S, Bose E 2015 *J. Magn. Magn. Mater.* **391** 140
- [18] Jiang L N, Zhang Y B, Dong S L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 147104 (in Chinese) [姜丽娜, 张玉滨, 董顺乐 2015 物理学报 **64** 147104]
- [19] Jonker G H, van Santen J H 1950 *Physica* **16** 337
- [20] Shannon R D 1976 *Acta Cryst. A* **32** 751
- [21] Chikazumi S 1997 *Physics of Ferromagnetism 2e* (Oxford University Press) pp100–180
- [22] Cohen R E 1992 *Nature* **358** 136
- [23] Dupin J C, Gonbeau D, Vinatier P, Levasseur A 2000 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 1319
- [24] Wu L Q, Li Y C, Li S Q, Li Z Z, Tang G D, Qi W H, Xue L C, Ge X S, Ding L L 2015 *AIP Advances* **5** 097210
- [25] Phillips J C 1970 *Rev. Mod. Phys.* **42** 317
- [26] Thomas J, Pollini I 1985 *Phys. Rev. B* **32** 2522
- [27] Chelikowsky J R, Burdett J K 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 961
- [28] García A, Cohen M L 1993 *Phys. Rev. B* **47** 4215
- [29] Guo Y Y, Kuo C K, Nicholson P S 1999 *Solid State Ionics* **123** 225
- [30] Liu S P, Tang G D, Hao P, Xu L Q, Zhang Y G, Qi W H, Zhao X, Hou D L, Chen W 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 013905
- [31] Liu S P, Zhang Y G, Tang G D, Qi W H, Ji D H, Li Y F, Liu G H, Xie Y, Chen W, Hou D L 2010 *Phys. Stat. Sol.* **207** 2437
- [32] Liu S P, Xie Y, Xie J, Tang G D 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 123714
- [33] Ji D H, Tang G D, Li Z Z, Han Q J, Hou X, Bian R R, Liu S R 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 113902
- [34] Liu S P, Xie Y, Tang G D, Li Z Z, Ji D H, Li Y F, Hou D L 2012 *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 1992
- [35] Seah M P, Brown M T 1998 *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **95** 71
- [36] Sunding M F, Hadidi K, Diplas S, Lovvik O M, Norby T E, Gunnæs A E 2011 *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **184** 399
- [37] Cui B, Lin H, Liu Y Z, Li J B, Sun P, Zhao X C, Liu C J 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 14083
- [38] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
- [39] Tang G D, Han Q J, Xu J, Ji D H, Qi W H, Li Z Z, Shang Z F, Zhang X Y 2014 *Physica B* **438** 91
- [40] Shang Z F, Qi W H, Ji D H, Xu J, Tang G D, Zhang X Y, Li Z Z, Lang L L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 107503
- [41] Lang L L, Xu J, Qi W H, Li Z Z, Tang G D, Shang Z F, Zhang X Y, Wu L Q, Xue L C 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 123901
- [42] Zhang X Y, Xu J, Li Z Z, Qi W H, Tang G D, Shang Z F, Ji D H, Lang L L 2014 *Physica B* **446** 92
- [43] Lang L L, Xu J, Li Z Z, Qi W H, Tang G D, Shang Z F, Zhang X Y, Wu L Q, Xue L C 2015 *Physica B* **462** 47
- [44] Xu J, Ji D H, Li Z Z, Qi W H, Tang G D, Zhang X Y, Shang Z F, Lang L L 2015 *Physica Status Solidi B* **252** 411
- [45] Xu J, Qi W H, Ji D H, Li Z Z, Tang G D, Zhang X Y, Shang Z F, Lang L L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 017501 (in Chinese) [徐静, 齐伟华, 纪登辉, 李壮志, 唐贵德, 张晓云, 尚志丰, 郎莉莉 2015 物理学报 **64** 017501]
- [46] Xu J, Ma L, Li Z Z, Lang L L, Qi W H, Tang G D, Wu L Q, Xue L C, Wu G H 2015 *Physica Status Solidi B* **252** 2820
- [47] Chen C W 1977 *Magnetism, Metallurgy of Soft Magnetic Materials* (North-Holland Publishing Company)
- [48] Lee H S, Park C S, Park H H 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 191604

Influence of thermal treatment on the ionic valence and the magnetic structure of perovskite manganites

$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3^*$

Wu Li-Qian¹⁾ Qi Wei-Hua¹⁾ Li Yu-Chen²⁾ Li Shi-Qiang¹⁾ Li Zhuang-Zhi¹⁾
Tang Gui-De^{1)†} Xue Li-Chao¹⁾ Ge Xing-Shuo¹⁾ Ding Li-Li¹⁾

1) (Hebei Advanced Thin Film Laboratory, Department of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China)

2) (No.46 Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Tianjin 300220, China)

(Received 7 August 2015; revised manuscript received 29 October 2015)

Abstract

In traditional views, the magnetic ordering of oxides may be explained using magnetic superexchange (SE) or double exchange (DE) interaction models. Both models are based on an assumption that the valences of all oxygen ions be -2 . For example, both La and Mn in LaMnO_3 are assumed to be trivalent, in which antiferromagnetic spin structure is explained using the SE interaction between Mn^{3+} cations mediated by oxygen anions. In $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, there exists a part of Mn^{4+} cations with the content ratio of $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ being $x/(1-x)$, in which spin structure and electronic transport properties are explained by DE interaction. However, there is a part of monovalent oxygen ions existing in oxides. Cohen [*Nature* **358** 136] has calculated the densities of states for valence electrons in the perovskite oxide BaTiO_3 using density functional theory. Results indicate that the average valence of Ba is $+2$, being the same as that in the traditional one, but the average valences of Ti and O are $+2.89$ and -1.63 respectively, agreeing with the results obtained using ionicity investigation [*Rev. Mod. Phys.* **42** 317] and X-ray photoelectron spectra (XPS) analysis, but different from the conventional results $+4$ and -2 . In this paper, three samples with the nominal composition $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ are prepared by different thermal-treatments. Likewise, there are only Mn^{2+} and Mn^{3+} cations, but no Mn^{4+} cations in $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$, a result obtained by XPS analysis, and the average valence of Mn in $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ samples increases with increasing thermal-treatment. Although the crystal structures of the samples are the same, the magnetic moments per formula are obviously different. This magnetic structure cannot be explained using the conventional SE and DE interaction models. Using the O 2p itinerant electron model for spinel ferrites proposed recently by our group, we can explain this magnetic structure. The variation trend of the average valences of Mn cations calculated using the magnetic moments per formula of the samples at 10 K, is in accordance with the experiment results of XPS. The O 2p itinerant electron model is based on an assumption that there is a part of monovalent oxygen ions in the oxides, which is the fundamental difference from SE and DE interaction models.

Keywords: perovskite manganite, crystal structure, magnetic property, X-ray photoelectron spectra

PACS: 75.47.Lx, 91.60.Ed, 74.25.Ha, 33.60.+q

DOI: 10.7498/aps.65.027501

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174069), the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. A2015205111), and the Young Scholar Science Foundation of the Education Department of Hebei Province, China (Grant No. QN20131008).

† Corresponding author. E-mail: tanggd@mail.hebtu.edu.cn.