

低掺杂 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 结构相变对其 电磁特性的影响

张富祥¹⁾²⁾ 贺端威¹⁾ 张湘义¹⁾ 许应凡¹⁾ 王文魁¹⁾

1)(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

2)(北京理工大学机电工程系, 北京 100081)

(1997 年 5 月 28 日收到)

高温高压条件下, 低掺杂的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 化合物发生从菱方相 ($R\bar{3}c$) 到立方相的转变, 该相变使其从低温时的绝缘态(极化子有序)转变为金属态. 同时, 随温度的降低, 局域锰离子的自旋也从铁磁长程有序变成了只有短程序结构的自旋玻璃态. 这种转变是由于相变引起的 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 键角及 $\text{Mn}-\text{O}$ 键长的改变所引起.

PACC: 7500; 7130; 8140; 6100

1 引 言

早在 50 年代, 人们就已发现锰的氧化物在一定温度范围内会发生绝缘体—金属(I—M)转变, 并可以用双交换作用模型(DE)来解释^[1], 近年来由于发现它具有巨磁阻效应而重新得到了广泛的研究^[2-5], 这不但是因为它具有潜在的应用前景, 而且除双交换作用模型外, 还蕴含着更深的物理机理, 如载流子-晶格(或缺陷)耦合作用^[3,6], 载流子-自旋耦合作用^[3,7]及 Jahn-Teller 作用^[8]等. 这些作用在铜基高 T_c 氧化物超导体中同样存在.

在空穴掺杂型锰氧化物中, 由于存在混合价的锰离子 (Mn^{3+} 和 Mn^{4+}), 载流子(空穴)、自旋及局域离子自旋间的复杂耦合作用将会使系统随温度和成分的改变而发生复杂的电磁或结构相变^[9,10]. 研究表明, 系统内近邻锰离子间的作用与 $\text{Mn}-\text{O}$ 键长及 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 键角均有关系^[2], 反应锰离子最外层巡游电子跃迁能力的交换积分可表示为 $t \equiv (d_{\text{AO}})/\sqrt{2}(d_{\text{BO}})$, A, B 为钙钛矿结构中相应位置的原子, 同时外磁场^[11]、外压力^[12]甚至 X 射线辐照^[4]等因素均可改变其电磁特性. 对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 而言^[9], 随着温度的降低, 其结构会发生从菱方相到正交相的转变, 同时从顺磁绝缘相(PI)转变为低温时的铁磁金属相(FM), 而低掺杂时 ($x < 0.17$), 其低温为铁磁绝缘相(FI)及具有复杂磁结构的绝缘相(spin-canted state). 然而其结构相变与电磁相变并无一定的对应关系, 并且外磁场、外压力等均可改变其电磁状态. 对很多含变价锰的氧化物而言, 在适当的成分范围内将存在载流子有序(charge ordering)态, 这种有序将大大地增加电子的散射作用, 因此它一般都是绝缘相, 同样的, 这种有序态也可被外磁场^[13]及外压力^[14]所改变. 中子散射结果表明^[15], 低掺杂的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.15$) 其低温相也为极化子有序(polaron

ordering)态. 本文将报道高温高压下 LaSrMnO 的结构相变同样会使上述有序态发生改变, 同时, 更低温度时, 其自旋长程铁磁序将转变成只有短程序结构的自旋玻璃态.

2 实 验

首先利用传统的陶瓷方法制备出菱方结构的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 多晶材料, 即将适当比例的 La_2O_3 , SrO 和 MnO_2 充分混合后, 在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧结 12 h , 再混合、压片, 然后在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 12 h , 这样得到的材料在室温下均为菱方结构(当 $x\leqslant 0.3$ 时). 将该材料用 0.1 mm 厚的钼片包裹, 并分别在 5 GPa 压力和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 30 min 后即得到具有立方结构的样品. 利用标准的四端引线法分别测量了菱方结构和立方结构 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 样品的低温电阻特性, 交流磁化率则是利用互感电桥法测量, 其频率为 314 Hz . 利用提拉样品磁强计分别测量了样品零场冷却和场冷却时的磁化强度-温度曲线.

3 实验结果与讨论

图 1 是常压烧结出的具有菱方结构及高温高压处理后 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.15$) 样品的 X 射线衍射谱. 指标化发现, 高温高压处理的样品可同时与一立方晶格 ($a=0.78453\text{ nm}$) 和一四方晶格 ($a=0.55452\text{ nm}$, $c=0.78622\text{ nm}$) 符合得很好. 然而, 电子衍射实验发现样品中常出现呈正六边形对称分布的衍射斑, 因此它只能属于立方相. 上述由菱方相到立方相的结构相变不是由于样品内成分的改变而引起, 在化学分析精度(小于 $1\text{ wt}\%$) 范围内, 还没有发现两种样品内的成分差别. 表 1 列出两种结构 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.15$) 样品的晶格结构和其他参数. 可见高温高压处理后的立方相样品中, $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 键角从小于 180° 增大为 180° , 同时近邻 $\text{Mn}-\text{Mn}$ 离子间距增加了 0.00441 nm , 因此立方相中的 $\text{Mn}-\text{O}$ 键长也相应增大了.

表 1 菱方相和立方相 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.15$) 样品的结构和特性参数

晶体结构	晶格参数	$d_{\text{Mn-Mn}}/\text{nm}$	$\theta/(^\circ)$	T_c/K	T_p/K	T_{sg}/K
菱方晶体	$a=0.54850\text{ nm}$, $\alpha=60.6^\circ$	0.3887	<180	240	224	
立方晶体	$a=0.78453\text{ nm}$	0.39311	180	195		35

图 2 是用四端引线法测得的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.15$) 样品的电阻率-温度关系曲线, 可见随温度的降低, 菱方相样品在 240 K 附近发生绝缘体—金属转变, 但随着温度的进一步降低, 电阻又开始不断增大并逐渐变成绝缘体, 电阻开始增大时所对应的温度为极化子发生有序转变的温度 T_p , 此处 $T_p=224\text{ K}$. 由于 Mn^{4+} 离子的有序排列, 增大了局域离子对载流子的散射作用, 从而使得巡游电子在 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 离子间的跃迁变得困难, 表现出绝缘特性. 当 $T<T_p$ 时, 虽然 Mn^{4+} 离子进入有序排列, 但其自旋仍表现为长程铁磁有序. 而对立方相的样品而言, 其绝缘—金属转变温度 $T_c=195\text{ K}$, 比菱方相样品降低了 45 K , 且在整个低温范围内为导体, 即极化子的有序排列消失了. 这种低温导电性能的改变完全是由于体系发生结构相变所引起. 反应巡游电子跃迁能力的交换积分可表示为

$t = t_0 \cos(\theta/2)$, θ 是近邻锰离子自旋夹角, 立方相中 $\theta = 0^\circ$, 大于菱方相中的相应值, 因此立方相中巡游电子的跃迁概率更大, 即 $M-I$ 转变温度 T_c 应更高. 这显然与实验结果相矛盾, 这是因为相变同时使 $Mn-O$ 键长增加, 这样锰离子未满的 $3d$ 电子轨道与氧离子未满的 $2p$ 电子轨道的交叠减少, 从而使得巡游电子在近邻锰离子间的跃迁概率降低, 即 T_c 下降. 同时上述变化还改变了变价锰离子在样品内的有序排列, 使得其在整个低温范围内均表现出金属特性.

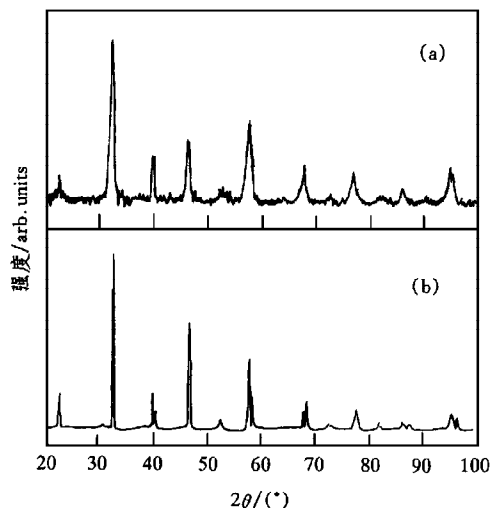


图 1 具有不同相结构的 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.15$) 样品的 X 射线衍射谱 (a) 为常压烧结的样品为菱方结构; (b) 为经 5 GPa, 900 °C 处理 30 min 后的样品转变为立方结构

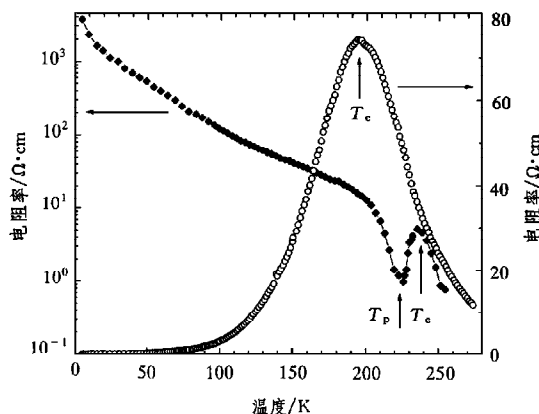


图 2 两种结构 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.15$) 样品的电阻率-温度曲线 $\blacklozenge$ 为菱方相; $\circ$ 为立方相

从菱方结构到立方结构的相变不但改变了极化子的有序态, 而且对局域锰离子自旋的长程序也有影响. 图 3 是交流互感法测得的 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.15$) 样品的交流磁化率-温度曲线, 可见其顺磁—铁磁转变与 $M-I$ 转变相一致. 但更低温度时, 磁化率降低, 即反铁磁性增强, 磁化率在下降过程中会在某一温度出现一峰值, 表明发生了自旋玻璃转变, 即立方相中的锰离子自旋在温度足够低时从长程铁磁序转变成只有短程序结构的自旋玻璃态, 玻璃转变温度为 35 K. 通过改变频率测量发现, T_{sg} 随频率的降低而有所降低, 这也是自旋玻璃的典型特征. 应用提拉样品磁强计测量了样品的磁化强度, 图 4 是零场冷却及场冷过程中测得的磁化强度-温度曲线, 零场冷却曲线在 T_{sg} 处取得极大值, 同时场冷曲线与零场冷却曲线的不可逆性进一步表明了自旋玻璃的特征.

在 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 化合物中, 近邻的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间存在着两种不断竞争的作用, 首先 Mn^{3+} 最外层的 e_g 电子具有一定的巡游性, 可以在两者之间跃迁, 根据 Hund 定则, 这将使近邻锰离子间发生铁磁耦合. 同时, 由于 Coulomb 排斥力的存在, 超交换作用又使得锰离子间发生反铁磁耦合. 这两种作用的不断竞争才使得系统随温度的改变而发生复杂的电磁相转变. 前面已提及, 由于结构相变使得锰离子间的铁磁耦合减弱, 改变了

系统内近邻锰离子自旋间铁磁耦合和反铁磁耦合作用的竞争平衡,从而使得低温时的长程铁磁序失稳,形成了只有短程序结构的自旋玻璃态。

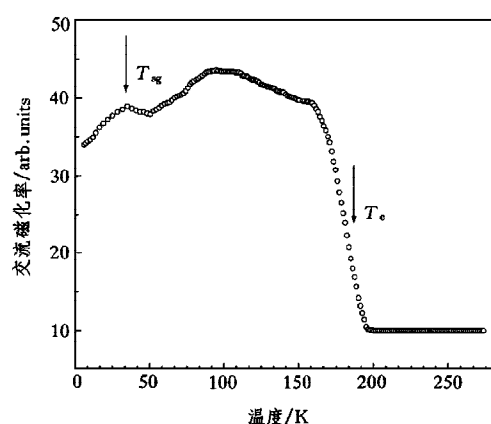


图3 立方相 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.15$)样品的交流磁化率-温度曲线 互感法测量,频率为 314 Hz,顺磁-铁磁转变温度 $T_s=195$ K,自旋冻结温度 $T_{sg}=35$ K

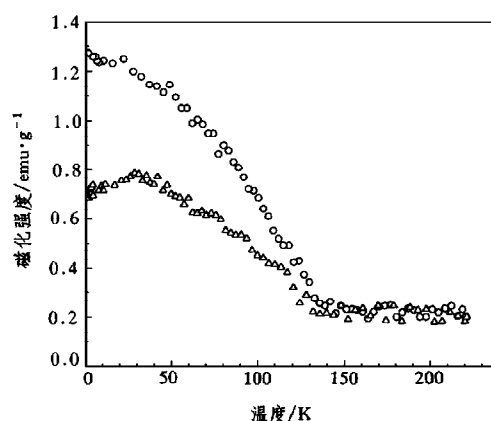


图4 用提拉法测得的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.15$)样品的磁化强度-温度曲线 $\triangle$ 为零场冷却; $\circ$ 为场冷

4 结 论

高温高压作用可以使 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 发生从菱方相到立方相的结构相变,这种转变使系统内 Mn—O 键长及 Mn—O—Mn 键角发生改变,这不但破坏了低温时变价锰离子在系统内的有序排列,而且由于削弱了它们间的铁磁耦合,使得系统在更低温度时表现出自旋玻璃特征。

感谢国家超导中心电磁特性测量实验室的贾顺莲同志和磁学国家重点实验室有关同志在样品物性测量上的大力帮助。

- [1] C.Zener, *Phys. Rev.*, **B82**(1951),403.
- [2] H.Y.Hwang, S.W.Cheong, P.G.Radaelli *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995),914.
- [3] G.M.Zhao, K.Conder, H.Keller *et al.*, *Nature*, **381**(1996),676.
- [4] V.Kiryukhin, D.Casa, J.P.Hill *et al.*, *Nature*, **384**(1997),813.
- [5] S.Jin, T.H.Tiefel, M.McCormack *et al.*, *Science*, **264**(1994),413.
- [6] A.J.Millis, P.B.Littlewood, B.I.Shaiman, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995),5144.
- [7] H.Roder, J.Zang, A.R.Bishop, *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1996),1356.
- [8] A.J.Millis, B.I.Shraiman, R.Mueller, *Phys. Rev. Lett.*, **77**(1996),175.
- [9] A.Urushibara, Y.Moritomo, T.Arima *et al.*, *Phys. Rev.*, **B51**(1995),14103.
- [10] Y.Moritomo, A.Asamitsu, H.Kuwahara *et al.*, *Nature*, **380**(1996),141.
- [11] A.Asamitsu, Y.Moritomo, Y.Tomioka *et al.*, *Nature*, **373**(1995),407.
- [12] K.Khazeni, Y.X.Jia, L.Lu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1996),295.

- [13] Y.Tomioka, A.Asamitsu, Y.Moritomo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995),5108.
- [14] Y.Moritomo, H.Kuwahara, Y.Tomioka *et al.*, *Phys. Rev.*, **B55**(1997),7549.
- [15] Y.Yamada, O.Hino, S.Nohdo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **77**(1996),904.

EFFECTS OF STRUCTURAL TRANSITION ON THE ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES IN LIGHTLY DOPED $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ PEROVSKITE

ZHANG FU-XIANG¹⁾⁽²⁾ HE DUAN-WEI¹⁾ ZHANG XIANG-YI¹⁾ XU YING-FAN¹⁾ WANG WEN-KUI¹⁾

1)(*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

2)(*Department of Engineering Safety, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081*)

(Received 28 May 1997)

ABSTRACT

A structural transition from rhombohedral to cubic phase occurred in the lightly doped $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ under high temperature and high pressure. The samples changed from an insulated (polaron ordering) state to metallic state after the phase transition. At the same time, the long-range ferromagnetic ordering of the spins of localized Mn ions collapsed into the spin glass state with only short-range ordering when the temperature decreased. The change of properties was due to the variation of Mn—O—Mn bond angle and Mn—O bond length during the structural transition.

PACC: 7500; 7130; 8140; 6100