

# 正交 $\text{LiMnO}_2$ 中的重入自旋玻璃行为\*

赵立竹<sup>1)†</sup> 陈 岗<sup>1)†</sup> 历凤燕<sup>3)</sup> 杜 菲<sup>1)</sup> 魏英进<sup>1)</sup> 黄祖飞<sup>1)</sup> 王春忠<sup>1)</sup>

1) 吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130012)

2) 东北师范大学物理学院, 长春 130024)

3) 东北师范大学化学学院, 长春 130024)

(2007 年 2 月 13 日收到, 2007 年 3 月 20 日收到修改稿)

用水热技术合成了单相正交  $\text{LiMnO}_2$  ( $o\text{-LiMnO}_2$ ) 粉末, X 射线衍射表明其空间群为  $Pnmm$ . X 射线衍射精修结果指出该材料存在少量的阳离子无序, 但这种无序对材料的磁性没有表现出明显的影响. 静态和动态的磁性研究结果表明  $o\text{-LiMnO}_2$  中存在重入自旋玻璃行为, 即在  $T \leq T_c \approx 118 \text{ K}$ , 反铁磁态转向铁磁态, 在  $T \leq T_f \approx 50 \text{ K}$ , 铁磁态又转向自旋倾斜玻璃态.

关键词: 正交  $\text{LiMnO}_2$ , 阳离子无序, 重入自旋玻璃

PACC: 7550, 7550L, 7530K, 7510N

## 1. 引 言

Johnston 和 Heikes 于 1956 年在进行锂锰氧系列化合物磁性研究时, 首次合成了正交  $\text{LiMnO}_2$  ( $o\text{-LiMnO}_2$ ) 粉末, 但没有给出更多关于  $o\text{-LiMnO}_2$  的磁性信息<sup>[1]</sup>. 1975 年 Hoppe 等人报道了有关  $o\text{-LiMnO}_2$  单晶的结构分析结果, 指出材料中  $\text{Mn}^{3+}$  是 Jahn-Teller 活化离子, 导致  $\text{MnO}_6$  八面体畸变<sup>[2]</sup>.  $o\text{-LiMnO}_2$  中存在着层错, 因为无论用什么方法制备的  $o\text{-LiMnO}_2$  都存在不同程度的锂离子和锰离子的位置互换, 互换离子在 3%—14% 之间均属正常<sup>[3]</sup>. 20 世纪 90 年代初开始, 锂离子二次电池得到迅猛发展, 由于锰的资源丰富且具有成本低、毒性小等优点,  $\text{LiMnO}_2$  体系被认为是最有发展潜力的正极材料之一.  $\text{LiMnO}_2$  具有高达  $285 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  的理论容量值, 吸引了众多研究者对它的关注与探索. 实验研究表明<sup>[4-6]</sup> 无论是单斜结构的  $\text{LiMnO}_2$  ( $m\text{-LiMnO}_2$ ), 还是  $o\text{-LiMnO}_2$ , 都存在着电化学循环性能不理想的问题, 它们在初次放电后容量衰减、结构转向尖晶石型, 因此如何改善  $\text{LiMnO}_2$  材料的电化学性能成为目前的一个研究焦点<sup>[7-10]</sup>.

材料的性能由它的结构决定, 了解材料的基本性质是进行材料改性的基础. 1997 年 Greedan 等<sup>[11]</sup> 首次对正交  $o\text{-LiMnO}_2$  的磁性质做了比较详细的研究, 从 600—800 K 温度区间的直流热磁曲线得到 Weiss 常数  $\Theta = -1056 \text{ K}$ , 有效磁矩  $\mu_{\text{eff}} = 4.82 \mu_B$ , 并发现零场热磁曲线(ZFC)与有场热磁曲线(FC)在 100 K 以下分叉, 即存在 FC 和 ZFC 的不可逆; 中子衍射给出磁结构有一个  $k = (1/2, 1/2, 1/2)$  的波矢量, 有序磁矩  $3.69 \mu_B$  平行于  $b$  轴, 三维长程反铁磁有序的奈耳转变温度  $T_N = 261.5 \text{ K}$ , 在 271 K 以上存在二维短程磁相关, 100 K 以下可能存在小的亚晶格自旋倾斜, 导致弱铁磁性; 可能是亚晶格小的缘故, Greedan 等的有效中子衍射数据没能给出倾斜角. Jang 等人<sup>[12]</sup> 认为  $o\text{-LiMnO}_2$  的 FC 和 ZFC 曲线在转变温度  $T_c$  以下的分叉是源于自旋玻璃行为. 那么究竟是自旋玻璃还是自旋倾斜、或是两者都有呢? 磁化曲线的研究能给出一些结果, 但还未见相关报道, 交流磁性测量是判断玻璃态的最有效方法, 但这方面的研究报道也不多.

本文用水热方法合成了单相  $o\text{-LiMnO}_2$ , 并对样品进行了静态(直流)和动态(交流)的磁性测量. 直流热磁曲线的高温性质与文献报道相同, 但 ZFC 与

\* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 2002CB211802), 教育部科学技术研究重大项目(批准号: J0411)和吉林省基础研究计划基金(批准号: 20030504)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: gchen@jlu.edu.cn

FC 曲线在  $T_c$  以下分开后出现类似平台状的峰,我们测得的交流热磁曲线与直流热磁曲线有相似的线形,也在  $T_f$  (约为 50 K) 至  $T_p$  (约为 88 K) 温度区间近似为一个平台,而在高于  $T_p$  和低于  $T_f$  时磁化率减少. 这些变化规律说明样品的磁性具有重入自旋玻璃特征,即在  $T \leq T_c \approx 118$  K 顺磁态转变为铁磁态,在  $T \leq T_f \approx 50$  K 铁磁态转变为自旋倾斜玻璃态.

## 2. 实验方法

将等比  $Mn(CH_3OO)_2 \cdot 4H_2O$  和  $MnO_2$  溶于浓度 3.5 mol/L (A) 或 1.875 mol/L (B) 的  $LiOH \cdot H_2O$  水溶液中,将混合溶液 A 和 B 在室温空气中搅拌 6 h,然后装入 40 ml 高压釜,用聚四氟乙烯密封后在 170°C 恒温下进行水热反应,7 d 后出釜,用稀酸清洗至 pH 值呈中性,然后用去离子水清洗,最后将沉淀物烘干去水,得到样品 A 和样品 B 粉末.

物相结构在 Rigaku D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 上完成,采用 Cu-K $\alpha$  靶 ( $\lambda = 0.15406$  nm),管压 50 kV,电流 300 mA,  $2\theta$  测试范围  $10^\circ - 80^\circ$ ,步进速度  $0.02^\circ/s$ . (XRD) 数据的精修采用 WinPlotR 软件包进行. 磁性测量在 MPMS-XL 57 超导量子干涉仪上进行,温度范围为 380 K 到 2 K;直流测量时磁场强度为  $7.961 \times 10^3$  A/m 或  $7.961 \times 10^4$  A/m;交流测量时驱动磁场为  $2.388 \times 10^2$  A/m,频率分别为 1, 10 或 1000 Hz,磁化曲线在  $\pm 4.8 \times 10^6$  A/m 的磁场强度范围内测得.

## 3. 实验结果与讨论

本文首先测量了所制样品 A 和 B 的粉末 XRD 谱,并用 WinPlotR 软件包对所得 XRD 数据进行了精修. 样品 A 的 XRD 精修结果 (如图 1 所示) 表明该样品的空间群为  $Pmnm$ ,晶格参数为:  $a = 0.45759$  nm,  $b = 0.57494$  nm,  $c = 0.28077$  nm,精修可信度  $R = 5.7\%$ . 强度高、带宽窄的 XRD 衍射峰则说明样品的结晶性很好. 这些结果表明所制样品 A 确为单相  $o-LiMnO_2$ ,此外,精修结果还表明样品 A 中有 4% 左右的锂离子和锰离子发生了位置互换. 样品 B 的精修结果与样品 A 基本相同,只是其中位置互换的锂离子和锰离子比例为 8%.

图 2(a) 和 (b) 是样品 A 和样品 B 在应用磁场为  $7.961 \times 10^3$  A/m 时测得的直流磁化率随温度的变化

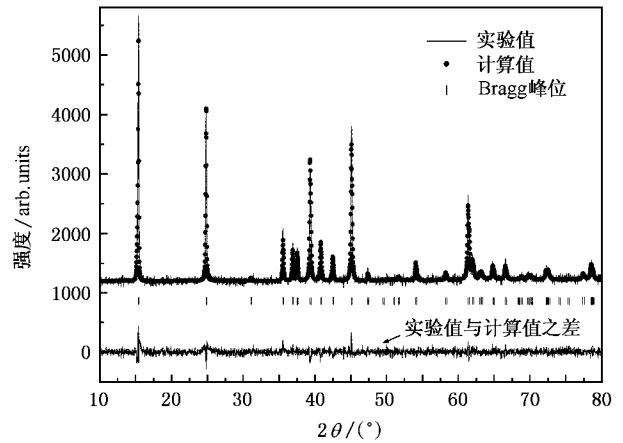


图 1  $o-LiMnO_2$  (样品 A) 的 XRD 精修图

曲线 (即热磁曲线),可见在温度低于 150 K 左右时,FC 和 ZFC 曲线之间逐渐发生分离,说明存在着磁滞现象;样品 A 和样品 B 的 ZFC 曲线还在  $T_f$  (约为 50 K) 至  $T_p$  (约为 88 K) 温度区间都有一个非常宽化、近似平台的峰,这是铁磁性的特征<sup>[11]</sup>,与文献 [11, 12] 报道的 ZFC 尖峰状线形明显不同,而在高于  $T_p$  和低于  $T_f$  时磁化率则会减少,表现出系统磁性重入的特征<sup>[13-16]</sup>.

为了验证结果的可靠性,我们在另一台同型号的量子干涉仪上再次测试了 A 和 B 这两个样品,发现样品 A 和样品 B 的 ZFC 与 FC 曲线的形貌 (线形、转变温度、峰宽等) 基本没有变化,这说明实验结果是可靠的. 尽管 XRD 测试结果表明同为单相  $o-LiMnO_2$  的样品 A 和样品 B 在 Li/Mn 互换比率上有所不同,但比较图 2(a) 与 (b) 可以发现阳离子互换比例的微小区别并没有给材料的磁性带来本质的影响.

图 2(d) 为根据图 2(b) 图中 ZFC 曲线得到的  $\chi T$  对  $T$  的微分曲线  $d(\chi T)/dT$ , 它的拐点揭示了随着温度降低,材料由反铁磁态转变为铁磁态的转变温度  $T_c \approx 109$  K. 同理可求出应用磁场为  $7.961 \times 10^4$  A/m (见图 2(c)) 时材料的  $T_c \approx 118$  K,说明转变温度会随应用磁场的增加而增加.

图 2(d) 中磁化率的拐点为圆润形而不是尖峰表明在温度低于  $T_c$  时材料内部存在磁性团簇, ZFC 曲线在  $T_p$  至  $T_f$  温度区间变化平缓的特征还说明这些团簇内部具有较强的铁磁相互作用,而磁化率在  $T \leq T_f$  时随温度降低而急剧减少的规律表明样品中存在反铁磁相互作用或者是局域的随机各向异性;

FC 与 ZFC 曲线之间的不可逆随温度的降低而增大,则是自旋玻璃的特征<sup>[17]</sup>. 磁性重入表现为:在  $T \leq$

$T_c$  时,由反铁磁态转变为铁磁态;在  $T \leq T_f$  时,铁磁态又转变为自旋倾斜玻璃态.

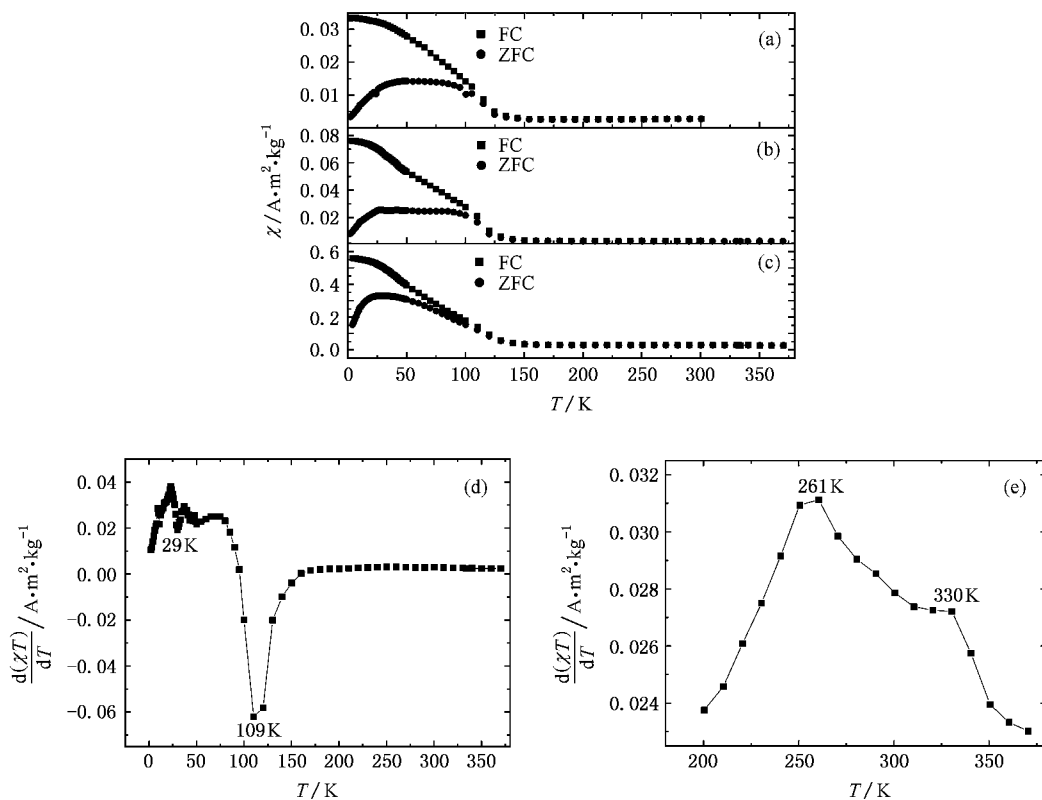


图2 (a)(b)分别为样品 A 样品 B 的 ZFC 与 FC 曲线,应用磁场均为  $7.961 \times 10^3$  A/m (c)为样品 B 的 ZFC 和 FC 曲线,应用磁场为  $7.961 \times 10^4$  A/m (d)为据(b)图中 ZFC 曲线得到的  $\chi T$  对  $T$  的微分曲线  $d(\chi T)/dT$ ,给出  $T_c \approx 109$  K (e)为据(c)图中 ZFC 曲线得到的  $d(\chi T)/dT$  曲线,给出奈耳转变温度  $T_N \approx 261$  K

图 2(c)是在应用磁场为  $7.961 \times 10^4$  A/m 时测得的 ZFC 与 FC 曲线.该曲线与文献<sup>[18,19]</sup>报道的结果基本相同,即在  $T_c$  温度以下 ZFC 与 FC 曲线分开,表现为磁性不可逆性,并且 ZFC 曲线有一明显的尖峰,在  $T_f$  时达到极大值,在  $T \leq T_f$  时磁化率随温度降低而急剧减少,表现为自旋玻璃的典型特征.由上述实验结果的讨论可知,随着外磁场的增加,样品 B 的磁基态由重入自旋玻璃转向自旋玻璃.

图 2(c)中的磁化率曲线在高温区还存在一个宽峰,这是反铁磁性的特征.根据图 2(c)中的 ZFC 曲线,我们在图 2(e)中给出了高温区的  $d(\chi T)/dT$  曲线,由最高的拐点得到  $T_N \approx 261$  K;此外,330 K 以上的实验数据还可以用 Curie-Weiss 定律  $\chi = C/(T - \Theta)$  进行很好的拟合,发现 Weiss 常数  $\Theta \approx -1656$  K,很大的负值表明存在很强的反铁磁相互作用. $T_N$  与  $\Theta$  的数值都与文献<sup>[18]</sup>报道的结果符合得很好.

在图 3 中显示的是  $o\text{-LiMnO}_2$  交流磁化率的实部( $\chi'$ )和虚部( $\chi''$ ),可以发现存在如下特征:在  $T_p \approx 88$  K 处有一个极大值,在  $T_f \approx 50$  K 还有另外一个极大值,在  $T_f$  与  $T_p$  间则近似为一个平台,磁化率在高于  $T_p$  或低于  $T_f$  时都会迅速减少,与直流磁化率一样表现出系统磁性重入的特征<sup>[18-21]</sup>.交流磁化率  $\chi'$  和  $\chi''$  在  $T_p$  处圆形的峰顶意味着材料中存在不同尺寸的磁性团簇.在 1—1000 Hz 频率区间, $T_p$  处峰位不随频率变化指出团簇内部有很强的铁磁相互作用,说明材料是铁磁态而不是团簇冻结<sup>[22]</sup>. $T_p$  不是居里温度  $T_c$ .通过  $d\chi'/dT$  可求出反铁磁到铁磁的转变温度  $T_c \approx 118$  K,与直流热磁曲线的  $T_c$  相符.在  $T_p \approx 88$  K 以下温区, $\chi'$  和  $\chi''$  对  $T$  的热磁曲线呈现准平台状,表明团簇存在着铁磁有序,与直流低磁场情况一致.

仔细观察图 3,还可以发现磁化率  $\chi'$  和  $\chi''$  在  $T_f$  ( $\approx 50$  K)的极大值随频率变化有一微小位移(如图 3

中箭头标示),这是自旋玻璃态的特征.根据公式  $k = \Delta T_f / T_f \Delta \ln f$  计算  $k$  值可以进一步确定是否存在自旋玻璃行为: $k > 0.1$  对应的是超顺磁, $k$  在 0.01 数量级对应的是自旋玻璃<sup>[23, 24]</sup>.根据图 3 的数据可得到  $k = 0.012$ ,说明此样品属于自旋玻璃,因此可以判断在  $T_f$  以下温区存在自旋玻璃因素.*o*-LiMnO<sub>2</sub> 在  $T \leq T_f$  时的自旋玻璃特征说明从高温方向降温至  $T_f$  的过程中,短程反铁磁相互作用和铁磁相互作用的竞争变得非常重要. $\chi'$  和  $\chi''$  中峰形随频率增加变宽反映出团簇内部由短程反铁磁相互作用引起的自旋倾斜增加,考虑到自旋倾斜的作用,低于  $T_f$  的磁基态可定义为团簇的自旋倾斜玻璃态,在  $T_f$  以下团簇的磁畴壁移动被随机的各向异性场抑制.

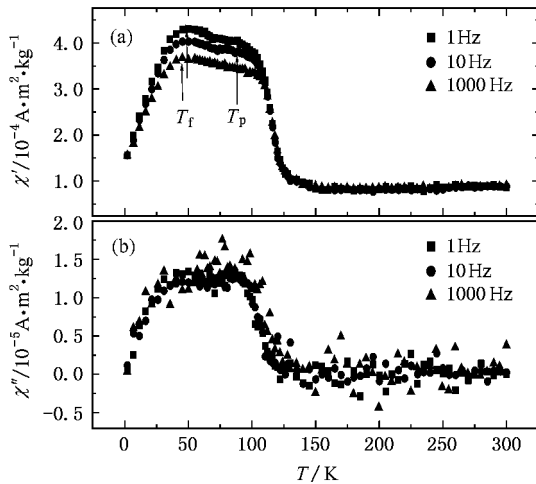


图 3 *o*-LiMnO<sub>2</sub> 的交流热磁曲线 (a)与(b)分别为实部  $\chi'$  和虚部  $\chi''$

图 4 为 *o*-LiMnO<sub>2</sub> 在 26, 130 与 270 K 时的磁化曲线. 130 和 270 K 的磁化曲线不具有任何铁磁信息而表现为顺磁态, 而 26 K 时的磁化曲线在  $\pm 1.5 \times$

$10^6$  A/m 区间有很窄的磁滞回线,如图 4 的插图所示,说明存在着铁磁因素.根据上面的分析,推断存在着磁性团簇.磁化曲线没有饱和值说明不存在长程有序的铁磁成分,反铁磁自旋倾斜和自旋玻璃体系均表现为如图 4 插图的 S 形磁化曲线.结合磁化率测试结果,推测可能存在团簇的自旋倾斜玻璃态.

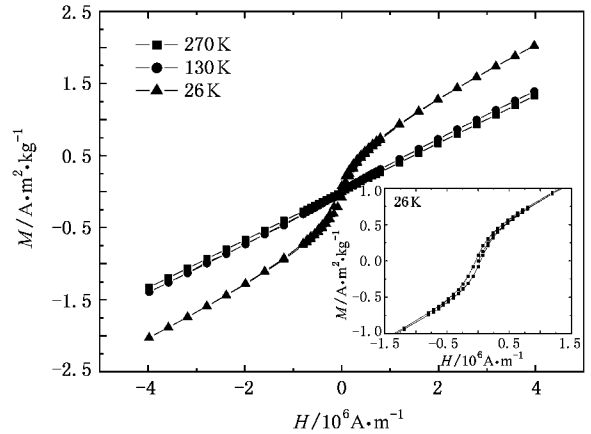


图 4 *o*-LiMnO<sub>2</sub> 在不同温度下的磁化曲线 ■ 为 270 K; ◆ 为 130 K; ▲ 为 26 K

## 4. 结 论

用水热技术合成了空间群为 *Pmnm* 的单相正交 LiMnO<sub>2</sub> 材料. XRD 精修结果表明样品的结晶性良好,但存在少量的阳离子无序,即部分 Li/Mn 位置互换,其中样品 A 的无序度为 4%,样品 B 为 8%,均属正常范围之内.磁性测量表明两个样品的直流热磁曲线基本相同.静态和动态的磁性研究结果还表明 *o*-LiMnO<sub>2</sub> 具有重入自旋玻璃行为,即在  $T \leq T_c$  时由反铁磁磁态转变为铁磁态,在  $T \leq T_f$  时又由铁磁态转变为自旋倾斜玻璃态.

[1] Johnston W D, Heikes R R 1956 *J. Am. Chem. Soc.* **78** 3255  
 [2] Hoppe V R, Brachtel G, Jansen M 1975 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **417** 1  
 [3] Croguennec L, Deniard P, Brec R, Lecerf A 1995 *J. Mater. Chem.* **5** 1919  
 [4] Reimers J N, Fuller E W, Rossen E, Dahn J R 1993 *J. Electrochem. Soc.* **140** 3396  
 [5] Croguennec L, Deniard P, Brec R 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 3323  
 [6] Ammundsen B, Desilvestro J, Groutso T, Hassell D, Metson J B,

Regan E, Steiner R, Pickering P J 2000 *J. Electrochem. Soc.* **147** 11407  
 [7] Paulsen M J, Dahn J R 2000 *J. Electrochem. Soc.* **147** 2478  
 [8] Armstrong A R, Robertson A D, Bruce G P 1999 *Electrochimica Acta* **45** 285  
 [9] Kim J H, Sun Y K 2003 *J. Power Sources* **119-121** 166  
 [10] Jang Y I, Chiang Y M 2000 *Solid State Ionics* **130** 53  
 [11] Greedan J E, Raju N P, Davidson I J 1997 *J. Solid State Chem.* **128** 209  
 [12] Jang Y I, Chou F C, Huang B Y, Sadoway D R, Chiang Y M 2003 *J.*

- Phys. Chem. Solids* **64** 2525
- [ 13 ] Shama P A , Kim S B , Koo T Y , Guha S , Cheong S W 2005 *Phys. Rev. B* **71** 224416
- [ 14 ] Zhou W S , Bian Y 1990 *Acta Phys. Sin.* **39** 1494 ( in Chinese ) [ 周文生、卞岩 1990 物理学报 **39** 1494 ]
- [ 15 ] Zhou W S , Xu D 1992 *Acta Phys. Sin.* **41** 2044 ( in Chinese ) [ 周文生、许东 1992 物理学报 **41** 2044 ]
- [ 16 ] Wang Y Z , Zang Z D 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 400 ( in Chinese ) [ 王永忠、张志东 2002 物理学报 **51** 400 ]
- [ 17 ] Wang Z H , Cai J W , Shen B G , Zhao J G , Zhan W S 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 758 ( in Chinese ) [ 王志宏、蔡建旺、沈保根、赵见高、詹文山 1999 物理学报 **48** 758 ]
- [ 18 ] Bhowmik R N , Ranganathan R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 2780
- [ 19 ] Mukherjee S , Ranganathan R , Roy S B 1996 *Phys. Rev. B* **50** 1084
- [ 20 ] Wang S P , Zhang J C , Cao G X , Yu J , Jing C , Cao S X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 367 ( in Chinese ) [ 王仕鹏、张金仓、曹桂新、俞坚、敬超、曹世勋 2006 物理学报 **55** 367 ]
- [ 21 ] Yu J , Zhang J C , Cao G X , Wang S P , Jing C , Cao S X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 36 [ 俞坚、张金仓、曹桂新、王仕鹏、敬超、曹世勋 2006 物理学报 **55** 36 ]
- [ 22 ] Freitas R S , Ghivelder L , Damay F , Dias F , Cohen L F 2001 *Phys. Rev. B* **64** 144404
- [ 23 ] Greedan J E , Raju N P , Maignan A , Simon C , Pedersen J S , Niraimathi A M , Gmelin E , Subramanian M A 1996 *Phys. Rev. B* **54** 7189
- [ 24 ] Cardoso C A , Araujo-Moreir F M , Awana V P S , Takayama-Muromachi E , Lima O F de , Yamauchi H , Karppinen M 2003 *Phys. Rev. B* **67** 020407

## Re-entrant spin glass behavior in orthorhombic $\text{LiMnO}_2$ \*

Zhao Li-Zhu<sup>1,2)</sup> Chen Gang<sup>1)†</sup> Li Feng-Yan<sup>3)</sup> Du Fei<sup>1)</sup> Wei Ying-Jin<sup>1)</sup> Huang Zu-Fei<sup>1)</sup> Wang Chun-Zhong<sup>1)</sup>

<sup>1) X</sup> College of Materials Science and Engineering , Jilin University , Changchun 130012 , China )

<sup>2) X</sup> Department of Physics , Northeast Normal University , Changchun 130024 , China )

<sup>3) X</sup> Department of Chemistry , Northeast Normal University , Changchun 130024 , China )

( Received 13 February 2007 ; revised manuscript received 20 March 2007 )

### Abstract

Orthorhombic  $\text{LiMnO}_2$  (*o*- $\text{LiMnO}_2$ ) are synthesized by hydrothermal technique. Two samples were obtained which crystallize in orthorhombic structure with space group *Pmnm*. From rietveld refinements, the samples exhibit respectively a spot of cationic disorder on the lithium and manganese sites 4% and 8%, which, however, has no great influence on the magnetism. We have investigated the static and dynamical response of clusters in *o*- $\text{LiMnO}_2$  oxide, and a sequence of transformations of magnetic states i. e. antiferromagnetic to ferromagnetic state at  $T \leq T_C \approx 118$  K and ferromagnetic to canted spin glass state at  $T \leq T_f \approx 50$  K are observed.

**Keywords** : orthorhombic  $\text{LiMnO}_2$  , cationic disorder , re-entrant spin glass

**PACC** : 7550 , 7550L , 7530K , 7510N

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2002CB211802 ) , the Foundation for Key Program of Ministry of Education , China ( Grant No. 10411 ) and the Jilin Provincial Research Foundation for Basic Research , China ( Grant No. 20030504 ) .

† Corresponding author. E-mail : gchen@jlu.edu.cn