

V 替代 Mn 对 $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ 电荷有序相及 自旋玻璃态的影响*

王桂英¹⁾ 郭焕银¹⁾ 毛 强¹⁾ 杨 刚¹⁾ 彭振生^{1)2)†}

1)(宿州学院电子与电气工程系,宿州 234000)

2)(中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室,合肥 230026)

(2010 年 3 月 27 日收到;2010 年 7 月 26 日收到修改稿)

用固相反应法制备了 $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.10$) 多晶样品. 通过 X 射线衍射谱、质量磁化强度-温度曲线、电子自旋共振谱,研究了 V^{5+} 替代 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 对 $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ 电荷有序相和自旋玻璃态的影响. 实验结果表明,当 $x=0.10$ 时,不仅母体的电荷有序相基本破坏,而且母体在 40 K 左右出现的自旋玻璃态也被融化. 电荷有序相被破坏的主要原因是用 V^{5+} 替代 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 后,增加了 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 的比例,使铁磁双交换作用优于反铁磁超交换作用;自旋玻璃态的融化是由于 V 替代 Mn 后破坏了反铁磁背景下有少量铁磁成分的自旋玻璃态的形成条件.

关键词: 电荷有序, 自旋玻璃态, 钙钛矿锰氧化物

PACC: 7550L, 7430C, 7530H

1. 引 言

近年来,具有庞磁电阻效应的钙钛矿结构锰氧化物由于其丰富的磁电性质、复杂的结构相图以及对于磁记录、高灵敏探测器、传感器和光开关方面有着诱人的应用前景,因而得到了广泛研究^[1-3]. 关于掺杂锰氧化物的磁性和输运性质一般用双交换作用^[4]和 Jahn-Teller(J-T)畸变^[5]进行解释,然而对于一些奇异的特性和复杂的相图中包含电荷有序、相分离和反铁磁相的区域却解释不清^[6,7],因而有序相(电荷有序、轨道有序、自旋有序等)成为目前研究的热点之一^[8-10].

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系材料为钙钛矿结构,其电荷有序、轨道有序、自旋有序与输运性质密切相关. 由于 La^{3+} 半径(0.122 nm)和 Ca^{2+} 半径(0.106 nm)相差很小,它们可以生成无限固溶体($x=0.0-1.0$),空间群为 $Pnma$ 的正交结构. 与此同时, Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 含量的比例则随 Ca^{2+} 含量的变化而变化. 这样, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系就成为研究空穴掺杂效应的理想

材料,受到人们的广泛关注^[11-13].

在 Mn 位用磁性阳离子(如 Cr, Co, Ni 或 Ru)替代是融化电荷有序相的有效方法^[14],本文选用的母体材料 $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ 是电荷有序相材料,电荷有序相转变温度 $T_{\text{CO}}=240\text{ K}$ ^[15]. 用少量 V($x=0.10$) 替代 Mn 研究对 $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ 电荷有序相及自旋玻璃态的影响. 选择 V^{5+} 进行 Mn 位替代主要有以下两个原因:第一个原因是 V^{5+} 半径(0.054 nm)与 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 半径(分别为 0.064 和 0.053 nm)相近,替代后由晶格不匹配引起的晶格畸变很小,可以忽略不计. 第二个原因是 V^{5+} 的替代引起 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 含量的变化,将破坏体系中 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的有序排列,导致电荷有序相的削弱. 研究表明,少量 V 替代 Mn,不仅母体的电荷有序相基本融化,而且母体在 40 K 左右出现的自旋玻璃态也被完全融化.

2. 实 验

$\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.10$) 多晶样

* 国家自然科学基金重点项目(批准号:19934003)、安徽省教育厅自然科学基金重点项目(批准号:KJ2008A19ZC)和安徽省教育厅自然科学基金(批准号:KJ2009B281Z, KJ2010B228, KJ2010B229).

† 通讯联系人. E-mail: ahpengzsh1948@126.com

品采用标准固相反应法制备. 首先将高纯度的 La_2O_3 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下脱水 6 h (因为 La_2O_3 极易吸潮), 与高纯度的 CaCO_3 , V_2O_5 , MnO_2 试剂按化学计量进行配比, 充分混合并研磨后在马弗炉中 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 12 h, 自然冷却后取出样品仔细研磨, 在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 下锻烧 12 h, 重复上述过程, 再分别在 1150 , $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 下锻烧 12 h, 以获得良好的结晶. 然后仔细研磨, 压成直径为 13 mm , 厚度约为 1 mm 的圆片, 在 $1340\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 24 h, 最后切割成长条状样品. 样品的晶体结构分析在日本玛珂公司生产的 MXP18AHF 型 X 射线衍射仪上进行, 采用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.1542\text{ nm}$). 质量磁化强度与温度 (σ - T) 曲线的测量使用的是超导量子干涉仪, 分别在磁感应强度 B 为 0 和 0.01 T 的磁场下将样品冷却到 5 K , 然后升温测量. 电子自旋共振 (ESR) 谱的测量在 JES-FA200 型 ESR 谱仪上进行, 使用的是粉末样品, 微波频率为 9.066 GHz , 测量谱为微分吸收谱, 测量温区为 100 — 350 K . ρ - T 曲线的测量采用标准的四引线法.

3. 结果及讨论

3.1. 样品的晶体结构

$\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.10$) 样品的 X 射线衍射谱如图 1 所示. 衍射结果表明, $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.10$) 样品均为单相正交钙钛矿结构, 空间群为 $Pnma$, 没有出现任何杂相.

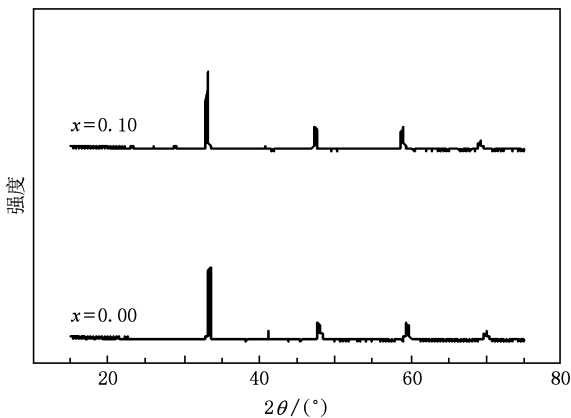


图 1 $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.10$) 样品的 X 射线衍射谱

3.2. 宏观磁性质

图 2 所示为 $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00,$

0.10) 样品的零场冷却 (ZFC) 和加场 ($B = 0.01\text{ T}$) 冷却 (FC) 的 σ - T 曲线.

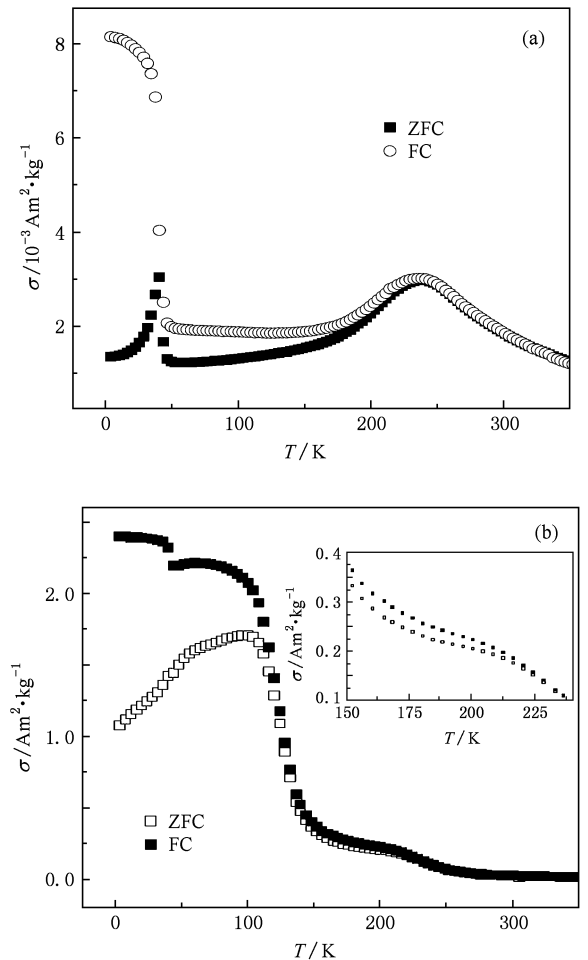


图 2 $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.10$) 样品的 σ - T 曲线 (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.10$ (内插图为 150 — 240 K 的局部放大)

从图 2 (a) 可以看出, 随着温度降低, $x = 0.00$ 样品的质量磁化强度 σ 逐渐增大, 曲线的峰值出现在 $T = 240\text{ K}$ 附近, 这正是出现电荷有序相的标志^[16], 240 K 应是电荷有序转变温度 T_{CO} . 在电荷有序转变温度到 170 K 的温度范围内磁化强度逐渐减小, 意味着样品从顺磁性向反铁磁性转变. 温度从 170 K 下降到 45 K 过程中 σ - T 曲线出现一个平台, 意味着发生了电荷有序-反铁磁相变, 170 K 即为 Néel 温度 T_{N} . 当温度下降到 40 K 左右时, ZFC 下样品的质量磁化强度 σ 迅速上升到最大值, 出现一个明显尖峰, 当温度低于 40 K 时样品质量磁化强度 σ 随温度降低又迅速下降, 这是自旋玻璃态的特征^[17,18]. 样品的 FC 对应的 σ - T 曲线在 T_{CO} 以上与 ZFC 对应的 σ - T 曲线基本重合, 在 T_{CO} 以下, 随温度降低至 170 K 时开始出现明显分叉现象, 表明在

170 K 以下样品在反铁磁背景下存在少量铁磁成分.

从图 2(b) 可以看出, 随着温度降低, $x = 0.10$ 样品的质量磁化强度逐渐增大, 温度降至 210 K 左右, σ - T 曲线出现一个鼓包. 从内插图的 σ - T 曲线局部放大图可以看出: 从 210 K 开始 FC 对应的 σ - T 曲线与 ZFC 对应的 σ - T 曲线发生了分叉现象且随温度下降而上升, 质量磁化强度曲线没有出现尖峰, 表明样品的电荷有序相基本融化; 在 150 K 以下随着温度降低质量磁化强度快速上升, 降至 110 K 左右时, FC 对应的 σ - T 曲线与 ZFC 对应的 σ - T 曲线呈“ Λ ”形分叉, 表明样品从顺磁向铁磁团簇转变; FC 对应的 σ - T 曲线在 43 K 左右有一个明显跳跃, 说明铁磁团簇背景下有反铁磁团簇存在, 在外场作

用下反铁磁团簇转变为铁磁团簇.

图 3(a) 为反映样品 $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ 电阻率 ρ 的 $\ln\rho$ - T 曲线, 图 3(b) 为样品的电阻率微分曲线 ($d(\ln\rho)/d(1/T)$ - T 曲线). 从图 3(a) 可以看出, $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ 的 $\ln\rho$ - T 曲线斜率在 $T \approx 240$ K 处发生变化, 但这种变化不是很明显. 从图 3(b) 可以看出, $x = 0.00$ 样品的电阻率微分曲线在温度 $T = 240$ K 处出现了一个明显的峰, 这是电荷有序相变的典型特征^[19], 与 σ - T 曲线上的电荷有序温度一致. 这说明电荷有序相变发生时, 原来在高温下的巡游电子 e_g 在电荷有序相变温度 T_{CO} 附近自发开始局域化, 并在 Mn-O 平面内有序地排列, 这一变化反映在导电性上是样品的电阻率 ρ 在 T_{CO} 附近随着温度的下降逐渐增大.

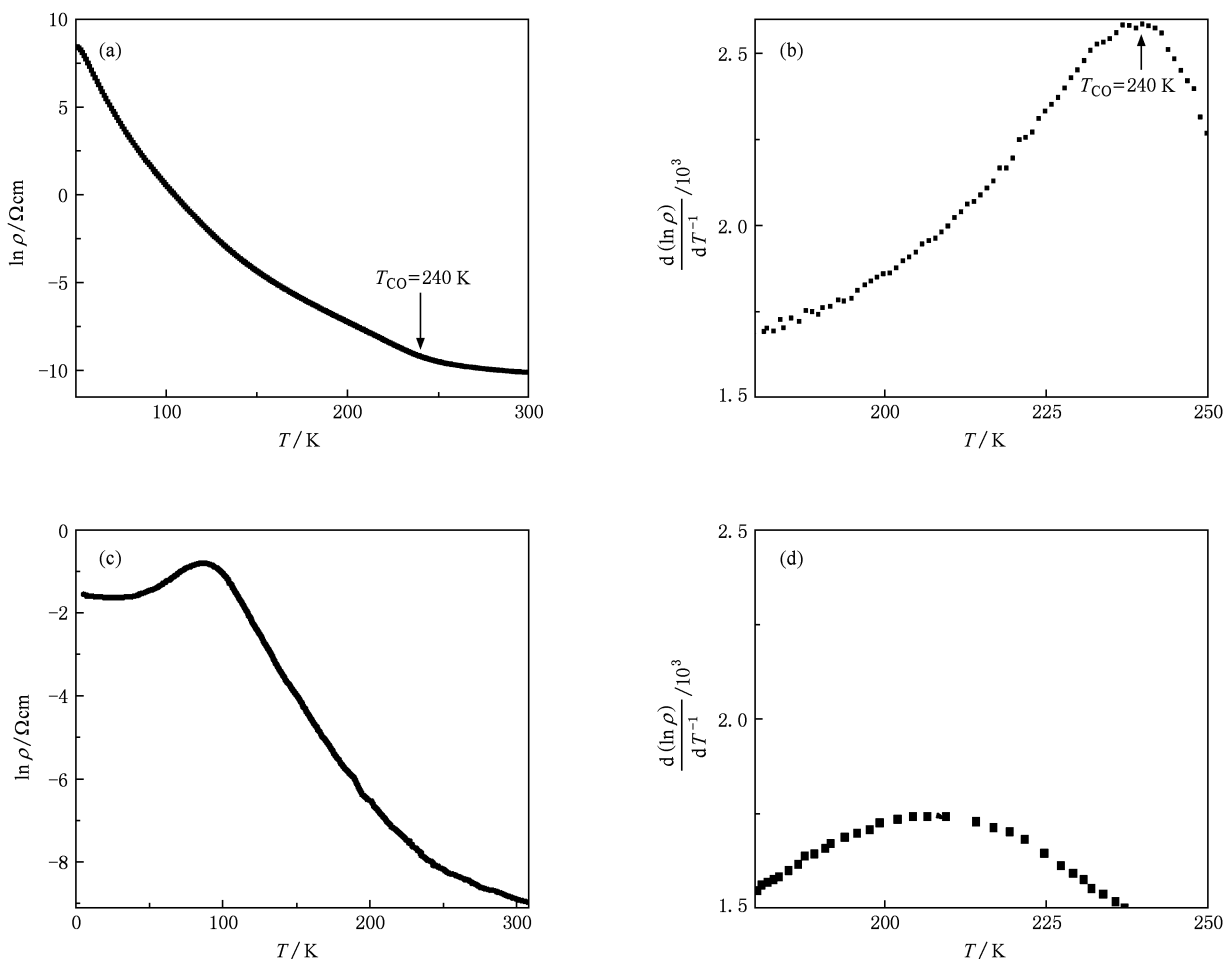


图 3 $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.10$) 样品的 $\ln\rho$ - T 曲线和 $d(\ln\rho)/d(1/T)$ - T 曲线 (a) $x = 0.00$, $\ln\rho$ - T 曲线; (b) $x = 0.00$, $d(\ln\rho)/d(1/T)$ - T 曲线; (c) $x = 0.10$, $\ln\rho$ - T 曲线; (d) $x = 0.10$, $d(\ln\rho)/d(1/T)$ - T 曲线

图 3(c) 所示为 $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x = 0.10$) 样品的 $\ln\rho$ - T 曲线, 图 3(d) 所示为样品的

$d(\ln\rho)/d(1/T)$ - T 曲线. 从图 3(d) 可以看出, $x = 0.10$ 样品的 $d(\ln\rho)/d(1/T)$ - T 曲线在 $T = 200$ K 附

近的尖峰已消失,预示着电荷有序相已消失. 这说明 V^{5+} 的掺入抑制了样品中的电荷有序相,与 σ - T 曲线的测量结果相符.

从以上对掺杂样品和母体样品的宏观磁性质分析可知,少量 V 替代 Mn 对 $La_{0.45}Ca_{0.55}MnO_3$ 电荷有序相及自旋玻璃态均造成破坏.

3.3. 微观磁性质

ESR 谱是研究微观磁性的有效方法. 对于多晶样品,共振时满足^[20]

$$h\nu = g\mu_B H_r,$$

其中 h 为普朗克常数, ν 为共振频率, μ_B 为玻尔磁子, g 为朗德因子, H_r 为共振吸收峰对应的磁

场. H_r 满足

$$H_r = H_e + H_i,$$

其中 H_e 为外加磁场, H_i 为铁磁畴的有效内场. 当 $H_i = 0$ 时, $H_e = H_r$. 在铁磁态,有效内场 $H_i > 0$, 当频率固定时,共振所需外场减小, ESR 谱上峰位移向低场. 在反铁磁态,若反铁磁耦合很强,外加磁场不能破坏反铁磁耦合, ESR 谱上反映不出反铁磁性;若反铁磁耦合很弱,外加磁场可以破坏反铁磁耦合, ESR 谱在高场下出现反铁磁峰.

为了研究样品 $La_{0.45}Ca_{0.55}Mn_{1-x}V_xO_3$ ($x = 0.00, 0.10$) 的微观磁性,测量了样品的 ESR 谱,结果如图 4 和图 5 所示.

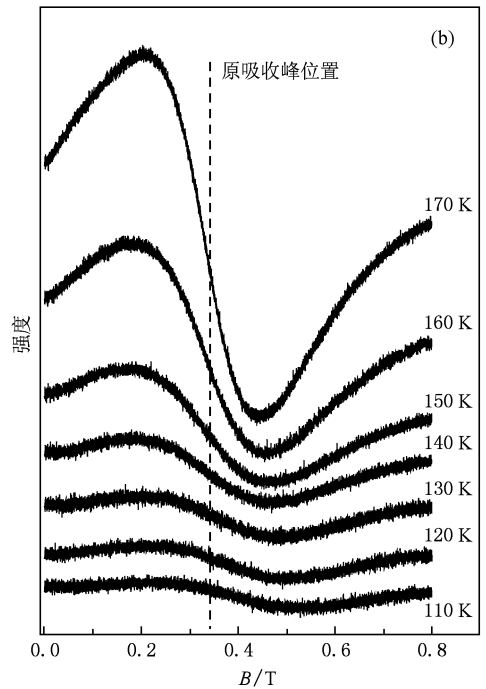
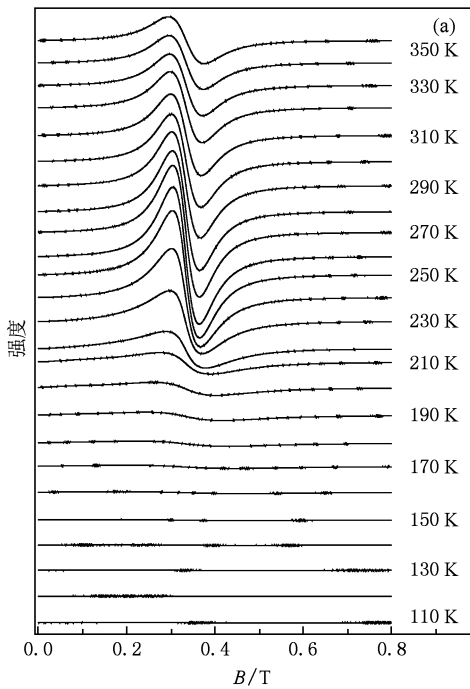


图 4 当 $x = 0.00$ 时 $La_{0.45}Ca_{0.55}Mn_{1-x}V_xO_3$ 样品的 ESR 谱 (a) 110—350 K 的 ESR 谱, (b) 110—170 K 的 ESR 谱局部放大

从图 4(a) 可以看出: $x = 0.00$ 的样品在 $T > 240$ K 时其 ESR 谱是 $g \approx 2$ 的洛伦兹线型 ($B = 0.324$ T), 温度在 240—350 K 区间时, 峰强随温度降低逐渐变大, 说明在这一温区 $La_{0.45}Ca_{0.55}MnO_3$ 是顺磁态. 温度 $T < 240$ K 时, ESR 谱峰逐渐减弱, 说明顺磁成分逐渐减小. ESR 谱峰在 170 K 以下几乎消失. 图 4(b) 为 ESR 谱在 110—170 K 温区的局部放大. 从图 4(b) 可以看出, ESR 谱的共振吸收峰偏离洛伦兹线型并向低场移动, 说明这一温区是在电荷有序相和反铁磁相背景下有少量铁磁成分存在,

与宏观磁性相一致.

从图 5(a) 可以看出, $x = 0.10$ 的样品在温度 $T > 220$ K 时其 ESR 谱是 $g \approx 2$ 的洛伦兹线型, 说明在这一温区 $La_{0.45}Ca_{0.55}Mn_{0.9}V_{0.1}O_3$ 样品是顺磁性. 温度低于 220 K 时, 共振吸收峰逐渐减弱. 图 5(b) 是 ESR 谱在 200—150 K 区间的局部放大. 从图 5(b) 可以看出, 在低场区出现鼓包 (图中用箭头标识), 这是铁磁性特征, 表明样品从顺磁性向铁磁性转变. 通过以上分析可知, 样品的微观磁性与宏观磁性是对应的.

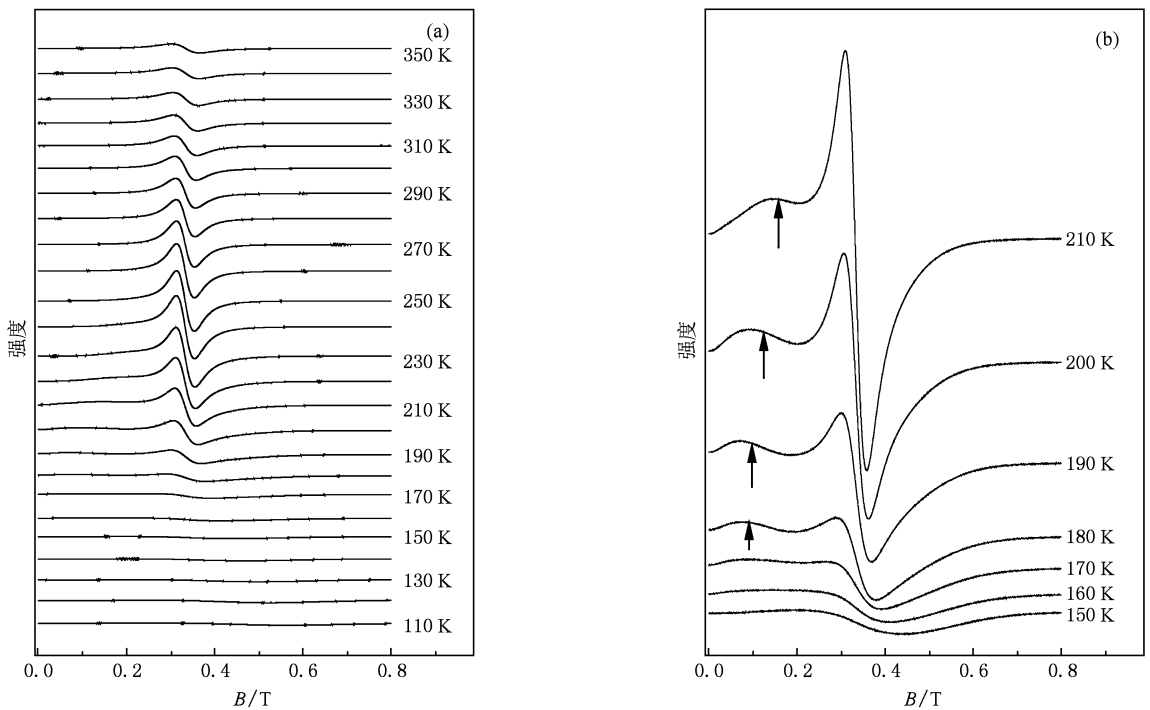


图5 当 $x=0.10$ 时 $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ 样品的 ESR 谱 (a)110—350 K 的 ESR 谱, (b)150—210 K 的 ESR 谱局部放大

3.4. 电荷有序相的融化

电荷有序就是在某些特定 Mn 离子比例的材料中,当温度低于一定值(电荷有序温度 T_{CO})时在实空间里形成 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的周期性排列,这时载流子强烈局域化. 一些因素已被证明可以影响或破坏电荷有序态. 例如,足够强的磁场^[21]、高电场^[22]、X 射线^[9] 等都可以诱使电荷有序相融化. 对于那些具有较小 A 位离子半径的电荷有序相锰氧化物,即使在 $B=27$ T 的高磁场下都难以破坏电荷有序态^[23]. 相比较而言,通过 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Co^{3+} 等对 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 进行元素替代,可以有效地破坏电荷有序相的稳定性^[24–26].

母体 $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ 中,依据化合价平衡可以计算出样品中 Mn^{3+} 的含量 $C_{\text{Mn}^{3+}}$ 与 Mn^{4+} 的含量 $C_{\text{Mn}^{4+}}$ 之比 $C_{\text{Mn}^{3+}}:C_{\text{Mn}^{4+}}=9:11$,接近 1:1. 基于 $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ 在半掺杂时是最佳电荷有序浓度的普遍认识^[27], $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ 形成较稳定的电荷有序相. 当 $x=0.10$ 时, V^{5+} 替代 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的结果,一方面使样品中 $C_{\text{Mn}^{3+}}:C_{\text{Mn}^{4+}}=11:7$,有较多的 Mn^{4+} 转变为 Mn^{3+} ,这个比例偏离电荷有序最佳比例 $C_{\text{Mn}^{3+}}:C_{\text{Mn}^{4+}}=1:1$,而趋向双交换最佳比例 2:1,有利于铁磁交换耦合. 另一方面, Mn^{3+} 是 J-T 离子, Mn^{3+} 含量增大, J-T 畸变增强. 电荷有序的实质就是电子的库仑

能与晶格的弹性能相互竞争的结果,其中晶格弹性能与巡游电子 e_g 引起的 J-T 畸变有关,畸变大小可由压力或不同离子掺杂等因素调制. 当 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 比例增大而趋向双交换最佳比例时,铁磁交换耦合系数 J_{FM} 和反铁磁耦合系数 J_{AFM} 都增大,但前者比后者增大更快,库仑能大于晶格弹性能,电荷有序相被破坏.

文献^[28]研究了 W 掺杂对 $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ 体系磁结构的影响,当 W 掺杂量 $x=0.12$ 时,电荷有序相被破坏. 此时样品中 $C_{\text{Mn}^{3+}}:C_{\text{Mn}^{4+}}=27:17$,接近双交换最佳比例 2:1.

3.5. 自旋玻璃态的破坏

如以上所述,母体样品 $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ 的 σ - T 曲线在 40 K 附近出现明显分叉现象,表现为自旋玻璃态特征. 自旋玻璃态的形成条件是反铁磁背景下有少量铁磁成分^[29],铁磁和反铁磁竞争失措,导致一个多简并度、亚稳态、冻结的基态出现. 自旋对外磁场的响应取决于样品内各向异性磁晶能与外磁场的竞争^[30,31]. 如在降温过程中施加以弱场 ($B=0.01$ T),即 FC 过程,磁性离子的自旋受外场作用具有一定的有序性,这种有序性在温度降低到某一值时被冻结. 当加场升温时,这些被冻结的磁矩便

开始反映出材料的整体铁磁性. 相反,如在降温过程中不施以任何场,即 ZFC 过程,由于不存在被冻结的磁矩,在升温后很大的温度范围内存在铁磁和反铁磁之间的相互竞争作用,其结果在宏观上便表现为 FC 对应的 σ - T 曲线和 ZFC 对应的 σ - T 曲线的分叉现象.

对于 $x = 0.10$ 的样品,电荷有序相已基本破坏,温度降至 110 K 左右,FC 对应的 σ - T 曲线和 ZFC 对应的 σ - T 曲线呈“ Λ ”形分叉,样品从顺磁向铁磁团簇转变. 在 110 K 以下样品表现出铁磁团簇特性,没有出现自旋玻璃态特征,说明 $x = 0.10$ 时 V^{5+} 替代 Mn 后破坏了自旋玻璃态. 这是由于 V^{5+} 替代 Mn 后破坏了反铁磁背景下有少量铁磁成分的自旋玻璃态的形成条件.

4. 结 论

本文系统地研究了 V^{5+} 替代 Mn^{3+}/Mn^{4+} 对 $La_{0.45}Ca_{0.55}MnO_3$ 电荷有序相及自旋玻璃态的影响. 实验表明:母体样品 $La_{0.45}Ca_{0.55}MnO_3$ 在 $T = 240$ K 附近出现电荷有序转变,在 $T = 40$ K 附近出现自旋玻璃态. 对于 $x = 0.10$ 的 $La_{0.45}Ca_{0.55}Mn_{0.9}V_{0.1}O_3$ 样品,电荷有序相及自旋玻璃态均被破坏. 电荷有序相被破坏的主要原因是用 V^{5+} 替代 Mn^{3+}/Mn^{4+} 后,增加了 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 的比例,使铁磁交换作用优于反铁磁超交换作用;自旋玻璃态的破坏,是由于 V 替代 Mn 后破坏了反铁磁背景下有少量铁磁成分的自旋玻璃态的形成条件.

- [1] Jin S, Tiefel T H, McConmack M, Fastnacht R A, Ramesh R, Chen L H, Rao C N R, Raveau B 1994 *Science* **264** 413
- [2] Autret C, Gervais M, Gervais F, Raimboux N, Simon P 2004 *Solid State Sci.* **6** 815
- [3] Salamon M B, Jaime M 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 583
- [4] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
- [5] Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B I 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 5144
- [6] Yu J, Zhang J C, Cao G X, Wang S P, Jing C, Cao S X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5190 (in Chinese) [俞 坚、张金仓、曹桂新、王仕鹏、敬 超、曹世勋 2006 物理学报 **55** 5190]
- [7] Peng Z S, Guo H Y, Cai Z R, Wang G Y 2008 *Chin. J. Low Temp. Phys.* **30** 298 (in Chinese) [彭振生、郭焕银、蔡之让、王桂英 2008 低温物理学报 **30** 298]
- [8] Xu M X, Jiao Z K 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1007 (in Chinese) [徐明祥、焦正宽 1998 物理学报 **47** 1007]
- [9] Kiryukhin V, Casa D, Hill J P, Keimer B, Vigliante A, Tomioka Y, Tokura Y 1997 *Nature* **386** 813
- [10] 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]
- [11] Chen C H, Cheong S W 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 4042
- [12] Mori S, Chen C H, Cheong S W 1998 *Nature* **392** 473
- [13] Peng Z S 2004 *J. Rare Earths* **22** 232
- [14] Vanitha P V, Singh R S, Natarajan S, Rao C N R 1998 *J. Solid State Chem.* **137** 365
- [15] Wang G Y, Yan G Q, Mao Q, Liu N, Peng Z S, Guo H Y 2009 *Chin. Rare Earths* **30** 10 (in Chinese) [王桂英、严国清、毛强、刘 宁、彭振生、郭焕银 2009 稀土 **30** 10]
- [16] Liang Y, Peng Z S, Yan G Q, Guo H Y, Cai Z R 2005 *J. Rare Metals* **28** 513 (in Chinese) [梁 燕、彭振生、严国清、郭焕银、蔡之让 2005 稀有金属 **28** 513]
- [17] Qu Z, Pi L, Fan J Y, Zhang B, Zhang T, Tan S, Zhang B, Zhang M, Zhang Y H 2007 *Chin. Phys.* **16** 258
- [18] 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 湑、袁淑娟、康保娟、郁黎明、张金仓 2009 物理学报 **58** 3309]
- [19] Liu N, Yan G Q, Cai Z R, Guo H Y, Peng Z S, Qu Z, Zhang Y H 2005 *Chin. Sci. Bull.* **50** 1492 (in Chinese) [刘 宁、严国清、蔡之让、郭焕银、彭振生、曲 哲、张裕恒 2005 科学通报 **50** 1492]
- [20] Rivadulla F, Freita-Alvite M, Lopez-Quintanilla M A 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 785
- [21] Kuwahara H, Tomioka Y, Asamitsu A, Moritomo Y, Tokura Y 1995 *Science* **270** 961
- [22] Asamitsu A, Tomioka Y, Kuwahara H, Tokura Y 1997 *Nature* **388** 55
- [23] Tokunaga M, Miura N, Tomioka Y, Tokura Y 1998 *Phys. Rev. B* **57** 5259
- [24] Damay F, Maignan A, Martin C, Raveah B 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1458
- [25] Li R W, Sun J R, Wang Z H, Zhang S Y, Tong N, Shen B G 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 7041
- [26] Damay F, Martin C, Maignan A, Hervien M, Raveah B 1998 *J. Appl. Phys. Lett.* **73** 3772
- [27] Zhu Y W, Fang J, Huang Z, Gao B J 2003 *Chin. J. Low Temp. Phys.* **25** 151 (in Chinese) [朱永文、方 军、黄 真、高秉钧 2003 低温物理学报 **25** 151]
- [28] Guo H Y, Liu N, Cai Z R, Zhang Y H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 865 (in Chinese) [郭焕银、刘 宁、蔡之让、张裕恒 2006 物理学报 **55** 865]

- [29] 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]
- [30] Kundaliya D C, Vij R, Kulkarni R G, Tulapurkar A A, Pinto R, Malik S K, Yelon W B 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **264** 62
- [31] Chen Z P, Wang C M, Li Y F, Su Y L, Liu D W, Li T, Zhang J C 2009 *Cryo. Supercond.* **37** 76 (in Chinese) [陈镇平、王春梅、李越峰、苏玉玲、刘德伟、李涛、张金仓 2009 低温与超导 **37** 76]

Effects of V substitution for Mn on charge ordering and spin-glass state in $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ sample*

Wang Gui-Ying¹⁾ Guo Huan-Yin¹⁾ Mao Qiang¹⁾ Yang Gang¹⁾ Peng Zhen-Sheng^{1)2)†}

1) (Department of Electronic and Electrical Engineering, Suzhou University, Suzhou 234000, China)

2) (Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 27 March 2010; revised manuscript received 26 July 2010)

Abstract

The polycrystalline samples of $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.10$) have been prepared by the solid-phase reaction. Effects of V^{5+} substitution for $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ on charge ordering and spin-glass state are studied by X-ray diffraction spectrum, temperature dependence of magnetization, and electron spin resonance spectra. The results indicate that charge ordering of the original system is almost destroyed, and spin-glass state at about 40 K is melted by 10% of V substitution for Mn. The charge ordering phase is destroyed mainly because of V^{5+} ions substitution for $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, which increases the ratio of Mn^{3+} to Mn^{4+} and so causes ferromagnetic double-exchange to be superior to antiferromagnetic super-exchange. In addition, the spin-glass state is melted because V substitution for Mn destroys the formation condition of spin-glass state that a small quantity of ferromagnetic components exist under the antiferromagnetic background.

Keywords: charge ordering, spin-glass state, perovskite manganite

PACC: 7550L, 7430C, 7530H

* Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19934003), the Key Program of the Natural Science Foundation of the Education Bureau of Anhui Province, China (Grant No. KJ2008A19ZC) and the Natural Science Foundation of the Education Bureau of Anhui Province, China (Grant Nos. KJ2009B281Z, KJ2010B228, KJ2010B229).

† Corresponding author. E-mail: ahpengzhsh1948@126.com