

LaMn_{1-x}Mg_xO₃ 钙钛矿的低温磁性

梁宏伟¹, 陈 岩¹, 张晓霞^{1*}, 张士晶², 张刚华¹, 袁宏明¹, 冯守华¹

(1. 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 2. 物理学院, 长春 130012)

摘要 采用乙二胺四乙酸-柠檬酸联合溶胶凝胶法合成了 B 位掺镁的简单钙钛矿纯相样品 LaMn_{1-x}Mg_xO₃ ($x=0 \sim 0.50$). Mg 在钙钛矿 B 位的掺杂和调节 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 的摩尔比强烈地影响样品的磁性行为. $x \leq 0.08$ 时, 样品低温下表现弱的铁磁性; $x \geq 0.18$ 时, 随着 Mg 掺杂引入的 Mn⁴⁺ 离子间的反铁磁性超交换作用与 Mn³⁺-Mn⁴⁺ 离子间的铁磁性双交换作用使样品在低温下呈现自旋玻璃态. 随着 Mg²⁺ 掺杂量的增加, 样品的磁有序温度与自旋凝固温度单调降低.

关键词 钙钛矿; Mg 掺杂; 自旋玻璃态

中图分类号 O611

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)04-0643-04

20 世纪 50 年代, Zener 等^[1~4] 首先研究了空穴掺杂的钙钛矿型锰氧化物 A_{1-x}R_xMnO₃ (A = La³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, ……; R = Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺) 的磁性和传输特性. 此后直到 20 世纪 90 年代, 在这类材料中发现了巨磁阻效应, 钙钛矿才再次成为研究的热点. 由于锰钙钛矿材料的性质强烈地依赖于晶体结构以及组成元素的化学计量比, 所以离子掺杂, 如 A 位与 B 位掺杂、电子与空穴掺杂成为研究这类材料的主要方法. 近年来, Mg²⁺ 掺杂^[5~9] 吸引了很多研究者的兴趣. 在 ABO₃ 型钙钛矿中, 目前的研究表明 Mg²⁺ 离子可以占据 A 位^[7,10]、B 位^[5~8] 以及 A 和 B 位^[7] 同时掺杂. 作为非磁性离子, Mg²⁺ 离子在 AMnO₃ 中的掺杂效应依据其占位的不同而不同. 对于 A 位, Mg²⁺ 离子掺杂可以从调节 B 位 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 离子比例和通过调节 A 位离子平均半径改变晶体结构来影响 DE (Double Exchange) 作用与 SE (Super Exchange) 作用, 从而改变体系的电磁性质; 对于 Mg²⁺ 离子的 B 位掺杂, 除了在 A 位的效应以外, 还有降低 e_g 电子的离域作用和稀释晶体中磁性 Mn 离子及在某些体系中形成低温下的自旋玻璃态 (Spin-Glass) 的作用. 本文主要研究 Mg²⁺ 离子 B 位掺杂 LaMn_{1-x}Mg_xO₃ ($x=0 \sim 0.50$) 系列样品的低温磁性行为.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸镧 [La(NO₃)₃ · 4H₂O] 和乙酸镁 [Mg(CH₃COO)₂ · 4H₂O] 为上海国药集团分析纯试剂; 乙酸锰 [Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O]、乙二胺四乙酸 (EDTA) 和柠檬酸 (C₆H₈O₇) 为北京化工厂分析纯试剂. Rigaku D/Max 2550 V/PC 型 X 射线衍射仪 (日本理学公司); MpmS-XL 型 Squids (美国量子设计公司).

1.2 实验过程

按 LaMn_{1-x}Mg_xO₃ ($x=0, 0.08, 0.18, 0.28, 0.40, 0.50, 0.625$, 分别命名为 S1, S2, …… , S7) 的化学计量比称量硝酸镧、乙酸锰和乙酸镁, 混合后加水溶解. 然后加入 5 倍于样品中金属离子总摩尔量的 EDTA 和适量的柠檬酸固体, 按照 Sol-gel 法制备固相反应的前驱体. 将制得的粉末前驱体压片, 在空气气氛下于 1250 °C 高温反应 60 h, 中间经历 2 次充分的研磨、压片, 冷却至室温, 得最终样品.

收稿日期: 2008-09-07.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20631010, 20771042) 资助.

联系人简介: 冯守华, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 中国科学院院士, 主要从事无机材料化学研究. E-mail: shfeng@jlu.edu.cn

* 现工作于吉林省第一地质调查所.

2 结果与讨论

2.1 样品的晶体结构

ABO₃钙钛矿结构具有较大的宽容度,可以在A位或/和B位引入一定量的掺杂离子而保持其结构稳定.对合成的样品XRD谱图(图1)进行分析,证实样品S1到S6均为单相.

从表1数据可知,微量的掺杂($x=0.08$)不会影响LaMnO₃菱形晶格的对称性.当 $x=0.18$,晶体结构转变为O-正交结构, $x=0.4$ 时转变为对称性更低的六方结构. $x=0.625$ (S7)时,样品仍保持钙钛矿结构,但已出现了微量的MgO杂相(图1中★号所示).

按照Goldschmidt容忍因子的定义 $t = (R_A + R_O) / [2^{1/2}(R_B + R_O)]^{[11]}$, $0.7 \leq t \leq 1$ 时,晶体保持钙钛矿结构.合成样品的 t 值从0.87(S1)降低到0.71(S7). t 值的降低来源于MnO₆与MgO₆八面体排列方式的改变(共顶角的MnO₆,MgO₆八面体的倾斜与旋转)以及MnO₆八面体本身的变化(John-Teller畸变的减小与Mn—O—Mn键角的变化). $t=0.71$ (S7),接近容忍因子的极限,虽然样品仍以钙钛矿结构为主,但已出现杂相.另外,S5($x=0.40$)和S6($x=0.50$)样品出现了超结构峰^[5](图1中↓号所示),它源于B位Mg/Mn有序所形成的双钙钛矿结构.

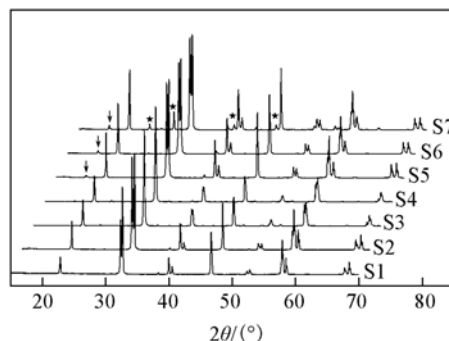


Fig. 1 X-ray patterns at room temperature for LaMn_{1-x}Mg_xO₃ samples

Asterisk marks the tiny impurity of MgO, an arrow indicates the main superstructure peak ascribed to the Mn/Mg ordering.

Table 1 Structural parameters for LaMn_{1-x}Mg_xO₃ ($x=0-0.625$) samples

x	0	0.08	0.18	0.28	0.40	0.50	0.625
System	Rhombohedral	Rhombohedral	Orthorhombic	Orthorhombic	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
Space group	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$Pbnm$	$Pbnm$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
a/nm	0.54761	0.54704	0.54941	0.54890	0.55166	0.55071	0.55051
b/nm	0.54761	0.54704	0.55345	0.55311	0.55166	0.55071	0.55051
c/nm	0.54761	0.54704	0.77817	0.77746	1.32977	1.32822	1.32714
$\alpha/(\text{°})$	60.61	60.68	90	90	90	90	90
$\beta/(\text{°})$	60.61	60.68	90	90	90	90	90
$\gamma/(\text{°})$	60.61	60.68	90	90	120	120	120
$10^3(V/Z)/\text{nm}^3$	58.83	58.77	59.16	59.00	58.41	58.14	58.05

2.2 样品的低温磁性行为

用建立在局域密度近似下的第一原理可以计算预测Mn离子在p型半导体中较容易形成铁磁性耦合.样品在4K时的磁滞回线证实了这种预测.由图2可知,所有掺杂样品在低温下均表现为明显的铁磁性行为,有效磁矩随着Mg²⁺掺杂量的增加而降低. $x=0.08$ (S2)时,样品具有非常小的矫顽场和较大的有效磁矩($H=1.99 \times 10^6 \text{ A/m}$ 时达到饱和磁化, $\mu_{\text{eff}}=3.5 \mu_{\text{B}}$)(数据见表2),因而样品内部具有易于移动的铁磁性畴壁,少量非磁性Mg²⁺离子的引入不会阻碍铁磁畴壁的移动,铁磁性行为主导了样品低温时的宏观表现.

由于样品本征的化学不均匀性,因为Mg²⁺掺杂而引入的少量Mn⁴⁺-Mn⁴⁺离子间会通过超交换作用形成少量的反铁磁性簇,使得实验有效磁矩小于理论有效磁矩.从图3可知,当 T_f (对于S2只是磁性相转变温度) $T \leq 138 \text{ K}$ 时,ZFC与FC曲线开始分离,弱的不可逆性开始发生,而且磁矩之间的磁

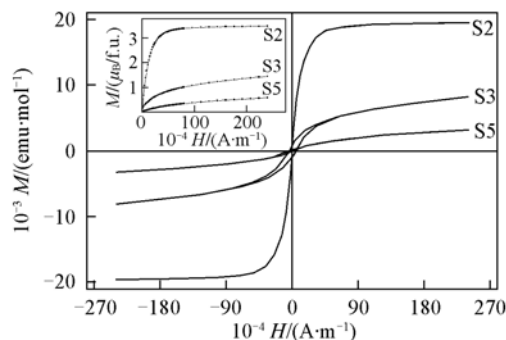


Fig. 2 Hysteresis loops at $T=4 \text{ K}$ for LaMn_{1-x}Mg_xO₃ samples

Inset shows the isothermal magnetization curves at 4 K.

Table 2 Magnetic data for $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ samples at 300 K

Sample	x	T_f/K	T_c/K	θ_p^*/K	$n(\text{Mn}^{4+})/n(\text{Mn}^{3+})$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}/\mu_B$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{th}}/\mu_B$	$H_c/(\text{A}\cdot\text{m}^{-1})$	$M_f/(\text{emu}\cdot\text{g}^{-1})$
S2	0.08	126	148	155	0.095	3.50	4.82	4.62×10^3	3.17
S3	0.18	33	42	114, -95	0.28	1.45	4.71	4.67×10^4	3.84
S5	0.40	14	18	71, -38	2	0.58	4.19	1.99×10^4	0.40

* θ_p refers to Weiss constant, positive and negative denote FM and AFM exchange interactions, respectively.

相互作用开始出现^[12]. 在样品的交流磁化曲线(图4)中S2样品的转变平滑,没有尖锐的峰出现,与其它样品明显不同. $T < T_f$ 时,磁化强度随温度降低而缓慢降低,表现出弱铁磁性行为^[5]. 从图5可知, S2样品的转变温度 T_f 随交流磁场频率的增加稍微降低,说明样品不存在自旋玻璃态,而只具普通的铁磁性. 低温下 ZFC 与 FC 曲线的差异,也许只是来源于样品的磁晶各向异性^[13]. 综合结构分析可知,当 $x \leq 0.08$ 时, Mg^{2+} 掺杂除了在样品中引入铁磁性基态以外不会对样品的结构及磁性产生明显影响.

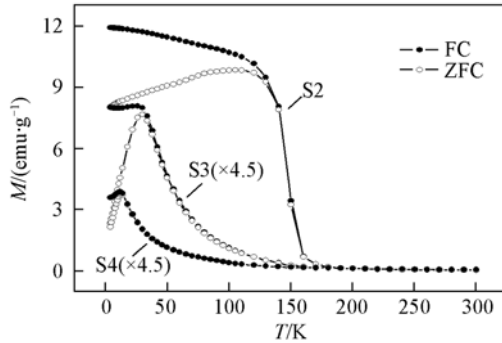


Fig. 3 ZFC and FC magnetizations vs. temperature in the magnetic field of 16000 A/m for $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ samples with $x = 0.08$ (S2), 0.18 (S3), 0.40 (S4)

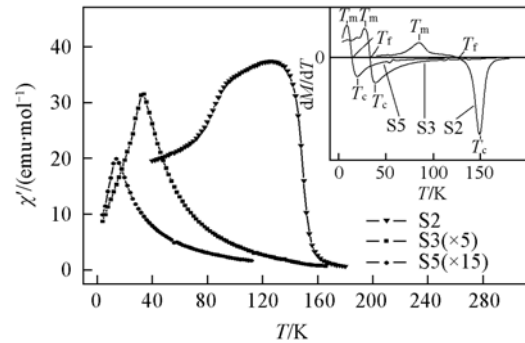


Fig. 4 Real χ' parts of the ac-magnetic susceptibility ($f = 10$ Hz) vs. temperature for S2, S3 and S5 samples

Inset shows the magnetization derivative vs. temperature.

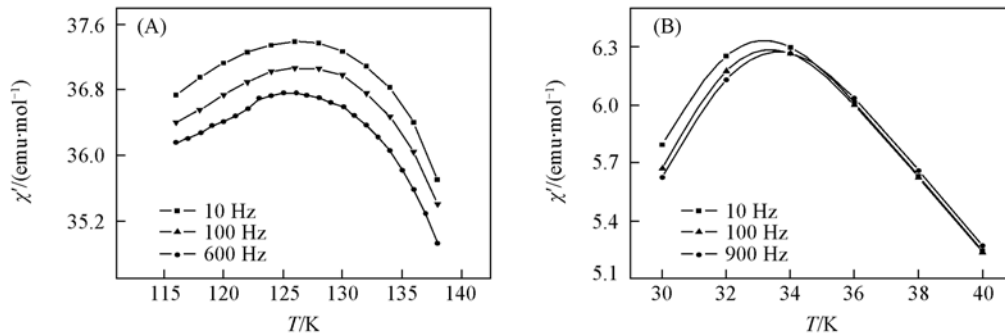


Fig. 5 Frequency dispersion vs. temperature of the real χ' parts of the ac-magnetic susceptibility for S2 (A) and S3 (B) samples

当 Mg^{2+} 掺杂量增加到 0.18 (S3) 时, 伴随着晶体结构由菱形晶系到正交晶系的转变, 样品的磁性行为也发生变化. 样品 4 K 时的等温磁化曲线表现为明显的 S 型(见图 2 插图), 这是自旋玻璃态的特征之一, 图 3 ~ 图 5 证实了 S3 低温自旋玻璃态的存在, 这显然是 Mg^{2+} 掺杂的结果. 自旋玻璃态的存在说明样品中存在铁磁性与反铁磁性两种自旋相互作用, 是 Mn^{3+} - Mn^{4+} 间的铁磁性 DE 作用与 Mn^{4+} - Mn^{4+} 间反铁磁性 SE 作用竞争的结果. 样品中反铁磁簇的存在导致了 S3 有效磁矩的降低与矫顽场和剩磁的增大. Mg^{2+} 掺杂引起的晶体结构变化也是影响因素之一. $n(\text{Mn}^{4+})/n(\text{Mn}^{3+})$ 的比例影响了样品中铁磁与反铁磁交换作用竞争的结果, 决定了样品的宏观磁性, 使 S3 表现出与 S2 不同的磁性行为. Blasco 等^[5] 证实 $\text{LaMn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_3$ 在低温下存在自旋玻璃态, 因此当 $n(\text{Mn}^{4+})/n(\text{Mn}^{3+}) \geq 0.125$ 时, 样品低温下 Mn^{4+} - Mn^{4+} 之间的反铁磁相互作用与 Mn^{3+} - Mn^{4+} 之间的铁磁相互作用产生竞争, 使样品由 S2 的铁磁性转变为 S3 的自旋玻璃态.

当 $x = 0.40$ 时, $n(\text{Mn}^{4+})/n(\text{Mn}^{3+}) = 2$, 样品中铁磁与反铁磁相互作用几乎具有相同的强度, 低

温下依然保持自旋玻璃态. S5 的化学式可以写成 $\text{LaMn}_{0.4}^{4+}\text{Mn}_{0.2}^{3+}\text{Mg}_{0.4}^{2+}\text{O}_3$, 即 $n(\text{Mn}^{4+}) : n(\text{Mn}^{3+}) : n(\text{Mg}^{2+}) = 2 : 1 : 2$. 假设样品是化学均匀的, 各离子应有如下排列: $\text{Mn}^{4+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Mn}^{3+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Mn}^{4+}$, 可以看出, 非磁性 Mg^{2+} 离子对于 Mn 离子间的铁磁性 DE 和反铁磁 SE 的稀释作用不可忽略. 另外, 作为非磁性离子, Mg^{2+} 掺杂可以促进 e_g 电子的定域化, 有利于铁磁性与反铁磁性团簇的形成, 这对于自旋玻璃态的形成是一个重要因素. S5 的矫顽场没有延续 S2→S3 增大的趋势, 铁磁性团簇相对于 S3 样品减少可能是原因之一. 剩磁也许由于同样的原因而降低.

所有样品在 4 K 下的有效磁矩 $\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$ 均低于理论磁矩 $\mu_{\text{eff}}^{\text{th}}$ (表 2), 表明在 Mg^{2+} 取代 Mn^{3+} 之后, 样品晶胞内不存在完全的铁磁性有序. Mg 掺杂对样品的磁有序温度的影响是显而易见的, 随 Mg 掺杂量的增加, 样品的居里温度 (T_c) 与自旋凝固温度 (T_f) (对于 S2 样品, T_f 是临界温度) 降低, 很明显它们是 Mg^{2+} 掺杂量 x 的函数. 随 x 增大, 磁性离子浓度的减小, 冻结温度向低温方向移动, 反映了磁性离子团簇的自旋玻璃特性^[13]. 图 4 中 dM/dT 曲线正的极值 T_m 与 T_c 和 T_f 的变化趋势相同. T_m 不是奈耳温度, 我们认为是磁有序温度, 与样品反铁磁有序相关.

参 考 文 献

- [1] Zener C. . Phys. Rev. [J], 1951, **82**: 403—405
- [2] Jonker G. H. , Van Santen J. H. . Physica[J], 1950, **16**: 337—349
- [3] Anderson P. W. , Hasegawa H. . Phys. Rev. [J], 1955, **100**: 675—681
- [4] de Gennes P. G. . Phys. Rev. [J], 1960, **118**: 141—154
- [5] Blasco J. , Garcia J. , Subias G. , *et al.* . Phys. Rev. B[J], 2004, **70**: 094426-1—10
- [6] Philip J. , Kutty T. R. N. . Mater. Chem. Phys. [J], 2002, **73**: 220—226
- [7] Tseggai M. , Mathieu R. , Nordlad P. , *et al.* . J. Solid State Chem. [J], 2005, **178**: 1203—1211
- [8] ZHA Shao-Wu(查少武), LI Hai-Bin(李海滨), XIA Chang-Rong(夏长荣), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(2): 206—508
- [9] Philip J. , Kutty T. R. N. . Appl. Phys. Lett. [J], 2001, **79**: 209—211
- [10] Zhao J. H. , Kunkel H. P. , Zhou X. Z. , *et al.* . J. Phys. : Condens. Mater. [J], 2000, **41**: L657—L663
- [11] Goldschmidt V. M. . Geochemistry[M], Oxford: Oxford University Press, 1958
- [12] de Teresa J. M. , Ibarra M. R. . Phys. Rev. Lett. [J], 1996, **76**: 3392—3395
- [13] LIU Yi-Sheng(刘宜生), ZHANG Lian-Sheng(张连生). Progress In Physics(物理学进展)[J], 1994, **14**: 82—117

Magnetic Behavior at Low Temperature of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$

LIANG Hong-Wei¹, CHEN Yan¹, ZHANG Xiao-Xia¹, ZHANG Shi-Jing², ZHANG Gang-Hua¹,
YUAN Hong-Ming¹, FENG Shou-Hua^{1*}

(1. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry,
2. College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract The substitution of Mn with Mg in LaMnO_3 strongly affects the magnetic properties at low temperature and the crystal structure of the $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ system. Sample displays weak ferromagnetic at low temperature when $x \leq 0.08$, and the spin-glass state was observed at low temperature when $x \geq 0.18$; the existence of nonferromagnetic Mg^{2+} ions in perovskite B site is an important factor for magnetic behavior at low temperature of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ samples. Magnetic ordered temperature and spin frozen temperature monotonously decrease with the increase of Mg-substitution.

Keywords Perovskite; Mg-substitution; Spin-glass

(Ed. : M, G)