

Sr 掺杂 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 体系的核磁共振和磁结构研究*

宋改贝¹⁾ 曹世勋^{1)†} 张佳佳¹⁾ 袁淑娟¹⁾ 清水建次²⁾ 张金仓¹⁾

1) (上海大学理学院物理系, 上海 200444)

2) (富山大学理学部, 富山 930-8555, 日本)

(2011 年 5 月 24 日收到; 2011 年 7 月 8 日收到修改稿)

对 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) 体系的磁结构进行了系统的研究. 通过核磁共振实验, 磁化测量, 并结合电输运测量结果表明, Sr 的掺入使得 EuMnO_3 反铁磁母相中出现铁磁相. 铁磁相和反铁磁相的竞争导致样品在低温下的自旋玻璃行为. 分析认为, $\text{Eu}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ 和 $\text{Eu}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$ 的磁结构在低温下呈现更加复杂的特征, 主要源于铁磁团簇的形成以及无序相的存在.

关键词: Sr 掺杂锰氧化物, 自旋玻璃, 铁磁团簇

PACS: 75.47.Lx, 75.50.Lk, 75.50.Dd

1 引言

掺杂稀土锰氧化物 $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (R 为稀土离子, A 为二价碱土金属离子) 的强关联电子特征和庞磁电阻效应伴随着自旋、电荷、轨道有序, 成为凝聚态物理的研究热点之一 [1]. 实验和理论表明电荷、自旋和轨道之间的相互耦合对体系中磁相互作用有着重要的影响, 其中影响钙钛矿结构锰氧化物的磁特性和电输运性质的一个重要因素是铁磁 (FM) 和反铁磁 (AFM) 之间的竞争. 其中 FM 相是由 $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ 之间的双交换 (DE) 作用诱发的, AFM 相是由 $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ 之间的超交换 (SE) 作用所致. 而产生 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 这种混合价态常用的方法主要有对母体掺杂、同位素替代、氧含量的缺失以及自掺杂等. 近年来由于对 EuMnO_3 母相的 A 位进行 Sr 掺杂可以显著改变它们的磁性和电输运特性而备受关注 [2]. 在之前的报道中, EuMnO_3 母相由于具有超交换的反铁磁耦合, 呈现出典型的钙钛矿结构 AFM 有序 [3]. 其中, Sr 掺杂的 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (ESMO, $x = 0-1$) 体系, 具有典型的 ABO₃ 正交

结构, 最佳掺杂浓度为 $x = 0.2$. 在高的 Sr 替代浓度下, 一般会存在有六角的 SrMnO_3 相 [4,5]. 在 $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ 样品中可以观察到自旋玻璃与磁场诱导的无序性质 [6], $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ 中存在自旋玻璃转变 [7]. 另外高掺杂浓度的 $\text{Eu}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ 和 $\text{Eu}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$ 存在反常的磁相变, 低温下由于晶格畸变严重阻碍相邻 Mn 离子间的双交换作用, 样品显示绝缘体型导电行为, 并且满足可变程跳跃模型 [4]. 此外, 最近在 Y 掺杂的 EuMnO_3 中还发现了磁电耦合现象 [8]. 对于高掺杂的 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 体系而言, 不仅存在磁化异常, 在低温区还存在大的磁熵变. 为了进一步揭示高掺杂浓度样品的自旋有序的变化, 本文主要通过磁化测量和核磁共振 (NMR) 实验, 并结合电输运测量研究了高掺杂浓度样品在低温下 AFM 相和 FM 相之间的竞争情况, 特殊的自旋玻璃行为以及外加磁场对无序相的影响.

2 实验方法

采用固相反应法制备多晶样品 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x$

* 国家自然科学基金 (批准号: 50932003, 11074163)、上海市教育委员会科技创新基金重点项目 (批准号: 09ZZ95) 和上海市科学技术委员会重大基础研究计划 (批准号: 08dj1400202, 10ZR1411000) 资助的课题.

† E-mail: sxcao@shu.edu.cn

MnO_3 ($x = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) 体系. 先将高纯度的 Eu_2O_3 , SrCO_3 和 MnO_2 按照化学计量比精确称量, 经过充分研磨混合后, 在 1100°C 预烧 12 h, 然后再次充分研磨混合, 在 18 MPa 的压力下, 压成直径为 22.0 mm, 厚度约为 1.5 mm 的小圆片, 并在 1250°C 烧结 24 h, 随炉冷却后再次研磨压片, 最后在 1350°C 高温烧结 24 h, 每次烧结过程都是在空气气氛中进行. 分别对样品进行了磁性、电输运性质以及 NMR 实验测量. 其中磁性和电输运性质采用美国 Quantum Design 公司生产的 PPMS-9 物性测量系统进行测量, 其温度范围为 2—300 K, 磁场测量范围为 $0\text{--}6.4 \times 10^6$ A/m. 其中, 磁化测量采用 PPMS 的 VSM 附件, 电阻测量采用标准的四引线法. NMR 实验是在日本富山大学的脉冲核磁共振仪器上完成的. NMR 的测量温度为 1.4 K, 采用质子的自旋 - 回旋方法测得 ^{55}Mn 的自旋响应谱. 测量的步长为 2.5 MHz, 测量区间为 250 MHz—450 MHz. 由于掺杂量为 $x = 0.6$ 样品的磁性较特殊, 针对 $x = 0.6$ 的样品, 分别测量了在 8.0×10^5 A/m 和 1.2×10^6 A/m 外场下核磁共振

频率谱. 所有的实验结果都有很好的重复性.

3 实验结果与讨论

$\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.4\text{--}0.7$) 体系样品分别在 4.0×10^3 A/m 场冷 (FC) 和零场冷 (ZFC) 下随温度的变化曲线如图 1 所示. 可以看出, 所有样品在低温下都存在 FC 和 ZFC 磁化曲线的分叉. 这是因为 Sr^{2+} 的掺入使得部分 Mn^{3+} 转变为 Mn^{4+} , Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 的双交换作用形成 FM 相, Mn^{3+} 和 Mn^{3+} 之间的超交换作用形成 AFM 相, 两相的竞争导致自旋的冻结, 表现为自旋玻璃或者类自旋玻璃行为 [9,10]. 在 $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{MnO}_3$ 中也存在类似的自旋玻璃行为 [11]. 值得注意的是, 与 $x = 0.4$ 样品相比, $x = 0.5$ 时, ZFC 曲线在 50 K 左右出现齿状结构, 这被认为是因为自旋玻璃行为中 FM 的短程有序引起的 [7]. 另外, $x = 0.6$ 和 0.7 的样品在低温下的磁化强度没有达到饱和, 而且呈现更加复杂的两相竞争现象.

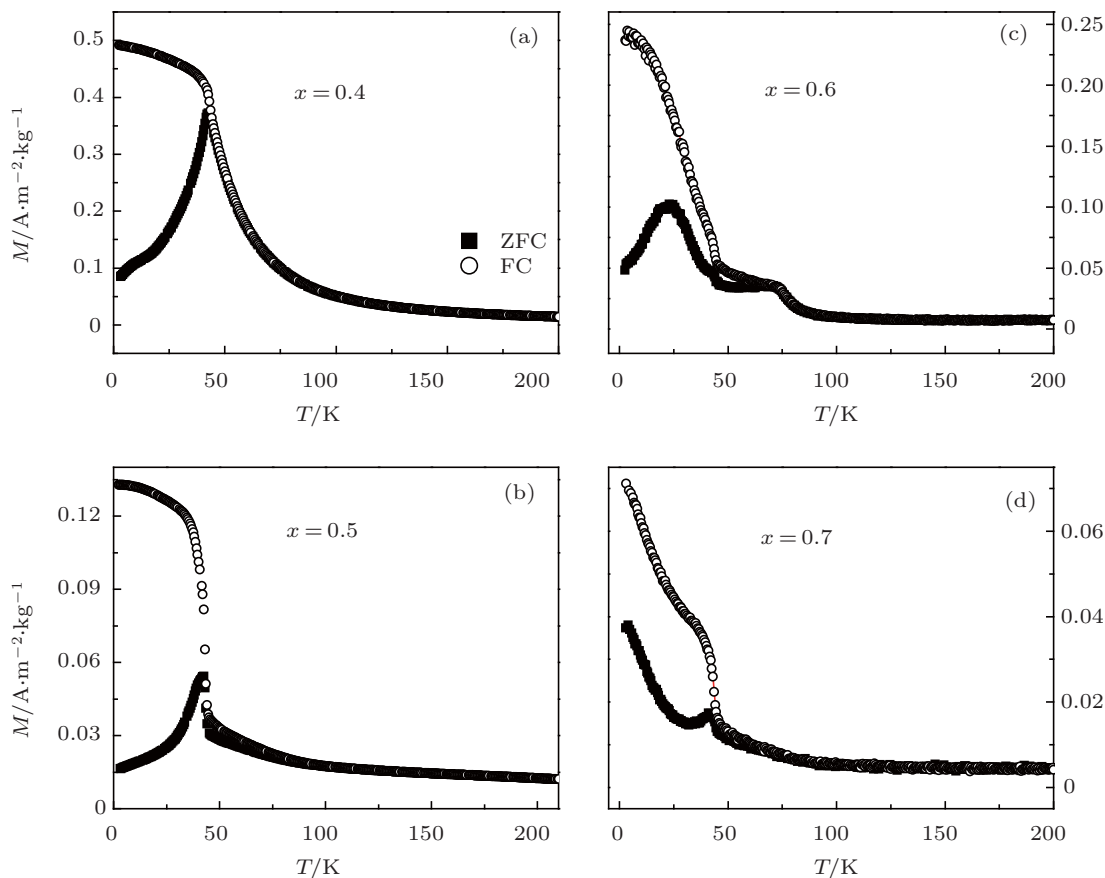


图1 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) 系列样品分别在 4.0×10^3 A/m 场冷和零场冷下磁化 M 随温度的变化曲线

为了能够进一步理解这种复杂的两相竞争的微观机制,我们对样品进行了 NMR 实验测量. NMR 信号可以探测 Mn 原子核处磁场大小,该处的磁场大小主要由相邻 Mn 原子的电子自旋所决定的,根据 NMR 频率谱可以判断样品中 Mn 离子周围的自旋排序,从而确定样品的磁结构. 另外,之前的研究表明 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 体系中不存在电荷有序态^[4]. 因此对 NMR 谱的分析不用考虑电荷序的影响. ^{55}Mn 离子的 NMR 频率为: $\omega_i = \gamma B_i / 2\pi$, 其中 γ 为旋磁比, B_i 为样品中的磁场大小. 处于不同磁结构中的 Mn 离子的共振峰不同. 图 2 给出了不同掺杂浓度下样品的 NMR 频率谱. 可以看出,在较高频率(大于等于 319 MHz)时,频谱的峰值主要位于 319 MHz, 370 MHz 和 390 MHz 附近. 该频率区域的峰主要是 FM 相中的 Mn 离子产生的,类似的峰在 $\text{La}_{1-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$ 中也有报道^[12]. 在铁磁金属态 (FM DE) 中,巡游电子可以自由移动,发生 DE 作用,而且 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 之间发生 DE 作用的时间比 NMR 的测量间隔时间要短. 因此,在 NMR 谱中只能观测到一个峰,即 FM DE 峰,它位于 370 MHz 附近. 而在铁磁绝缘体相 (FM I) 中,由于晶格畸变导致巡游电子的运动受到抑制,在 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 之间不能发生 DE 作用,所以 FM I 的 Mn^{4+} 峰 (319 MHz 附近) 和 FM I 的 Mn^{3+} 峰 (390 MHz) 出现在不同的位置. 值得注意的是,在所有的样品中,FM I 峰都要比 FM DE 峰要强,表明样品主要表现为绝缘体特性,金属特性非常微弱. 此前关于输运性质的研究也表明样品不存在绝缘体到金属特性的转变^[4]. 另外,随着掺杂量的增加,FM I 和 FM DE 峰都呈现减弱的趋势,这是因为 Sr 的掺入破坏了 FM 的长程有序结构,使得部分 FM 相以团簇的形式存在^[13].

对于掺杂量 $x = 0.4$ 的样品,在 340 MHz 处出现明显的异常峰,类似的峰在 $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$ 和 A 位有序的 YBaMn_2O_6 中也曾出现过^[14,15]. 可能是由于自旋结构的周期性引起的.

在较低频率范围 (320 MHz 以下), 峰值主要位于 251 MHz, 275 MHz 和 297 MHz 附近. 251 MHz 处的峰主要是由 AFM 的 Mn 离子所产生的^[16]. 275 MHz 和 297 MHz 的峰分别是由处于无序结构的 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 产生的. $x = 0.7$ 的样品与 $x = 0.6$ 的样品相比, Mn^{4+} 峰值相对加强,而 Mn^{3+} 相对减弱,是因为二价 Sr 的掺入导致更多的 Mn^{3+} 到 Mn^{4+} 的转变.

低频范围的峰值在所有样品中都存在. 但是,

在 $x = 0.4$ 和 0.5 时, AFM 峰相对比较明显 (需要说明的是, $x = 0.5$ 的 NMR 曲线强度很弱, 是因为样品信号淹没在本底信号中, 这与其他研究所报道的结果一致). 随着掺杂量的增大, 在 $x = 0.6$ 和 0.7 时, 由无序相引起的 Mn 离子的峰明显加强. 图 1 中 $x = 0.6$ 和 0.7 样品的磁化曲线在低温时的异常与这种无序相的产生有密切的关系. 因为随着温度降低, ZFC 出现小尖峰代表了无序的顺磁态向自旋玻璃态转变的二级相变过程, 峰位对应冻结温度. 0.6 和 0.7 掺杂的曲线在出现小尖峰后, 随着温度的降低, 又再次呈现了上升的趋势, 这是体系中存在亚稳态自旋排布所引起的, 是无序的表现^[17].

为了进一步说明 $x = 0.6$ 与 $x = 0.7$ 高掺杂样品的各相竞争以及无序结构在磁场下的变化情况, 针对 $x = 0.6$ 的样品, 在外磁场分别为 8.0×10^5 A/m 和 1.2×10^6 A/m 下, 测量了 ^{55}Mn 的 NMR 频率谱. 从图 3 中可以看出, AFM 峰 (251 MHz) 位置和强度都不随外加磁场变化, 这是因为对于 AFM 结构, 在外加磁场下, 子晶格的磁化方向是与外磁场方向垂直的. 因此, 外加磁场对频率谱的峰位几乎没有影响.

260 MHz 至 300 MHz (由无序结构引起的峰) 随着外加磁场的增大, 峰值强度逐渐减低. 说明在外加磁场作用下, 无序程度降低. 类似的现象在 $\text{La}_{1-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$ 中也存在^[18]. 另外, 峰的宽度变窄, 这是由于样品中的各向异性导致的.

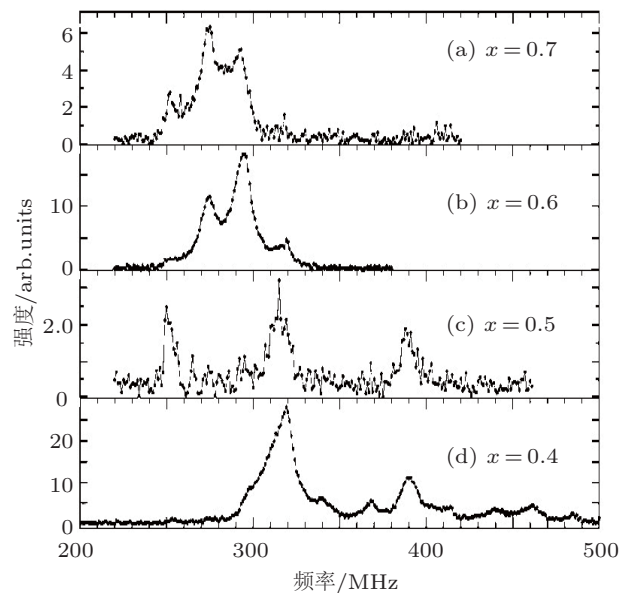


图2 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.7, 0.6, 0.5, 0.4$) 系列样品的 ^{55}Mn 频率谱

319 MHz 处为 FM I Mn^{4+} 峰, 在 FM 相中, 外加磁场会造成共振频率 $^{55}\gamma|^{55}B|/2\pi$ 会发生 $^{55}\gamma \cos \theta/2\pi$ 的移动. 其中 γ 是旋磁比, θ 是外场和自旋结构中的动量方向的夹角.

$$^{55}B_i = g\mu_B \left(A \cdot S_i + \sum_j B_j S_j \right) + \mu_0 H,$$

S_i 表示 i 位的自旋, S_j 表示与 i 最邻近的自旋. 在大的外加磁场中, 饱和状态下, $\theta = 0$, 所以,

$$^{55}\gamma/2\pi = 1.33 \times 10^{-5} \text{ MHz}/(\text{A} \cdot \text{m}).$$

图 3 中, FM I Mn^{4+} 峰 (319 MHz) 在外加磁场下几乎不发生移动. 因为外场并没有使得磁化强度达到饱和状态, 类似的现象在 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 中也存在 [19]. 另一方面, 样品中的 FM 并不是长程有序的, 而是以小的团簇形式存在, 团簇表面的磁性异常, 也会导致频率不发生明显移动. 除了频率没有明显移动之外, 峰值的强度随着磁场的增大而变大, 这主要是因为外加磁场的诱导可以增加 FM 团簇的数目和尺寸 [20].

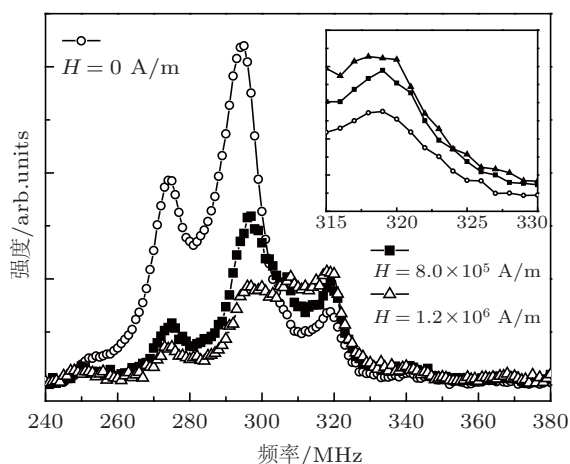


图 3 $\text{Eu}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ 样品分别在 0 A/m, 8.0×10^5 A/m, 1.2×10^6 A/m 磁场下的 ^{55}Mn 频率谱. 插图为 315 MHz 到 330 MHz 之间的频谱

此外, FM 相的增强也会对电输运特性造成相应的影响. 样品的电阻率随温度的变化曲线与 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 中相似 [21]. 从 $x = 0.6$ 和 $x = 0.7$ 样品的电阻率在外场下随温度的变

化曲线 (图 4) 可以看出, 在无外场下, 由于 Sr 离子进入 Eu 位后, 导致 A 位平均离子半径减小, 使得 Mn—O 键长和 Mn—O—Mn 键角发生改变, 造成氧八面体的畸变, 最终阻碍 e_g 电子的跃迁和相邻 Mn 离子间的 DE 作用, 导致电阻率随温度的变化满足可变程跳跃模型 [4]. 从 $\text{Eu}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ 的电阻率在外场下随温度的变化曲线可以看出, 在 8×10^5 A/m 的外场下, 虽然仍然表现绝缘特性, 但是电阻率相应地减小, 是由于外场的作用使得 FM 相有所增多所导致的, 与图 3 中 FM 峰的加强有很好的对应关系.

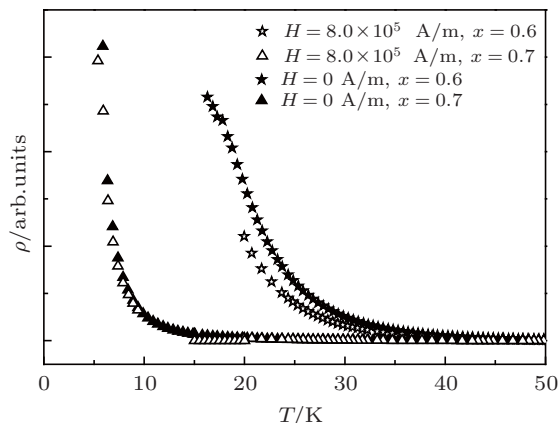


图 4 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.6, 0.7$) 样品分别在外磁场为 0 和 8.0×10^5 A/m 下电阻率随温度的变化曲线

4 结论

采用固相反应烧结法制备的 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 体系中, 较高掺杂浓度样品 ($x = 0.6, 0.7$) 与中等掺杂样品相比 ($x = 0.4, 0.5$), 样品中存在 AFM 相和 FM 相的复杂竞争, 而且都存在自旋玻璃或者类自旋玻璃转变. 但是随着掺杂浓度的增加, 晶格畸变加剧, 无序程度增强, FM 相以团簇形式存在. 相邻的 Mn 离子之间的 DE 作用受到明显的抑制, 样品在电输运性质上表现为绝缘体型导电行为. 另外, 在高掺杂样品中, 外加磁场可以降低样品的无序程度, 并且引起 FM 团簇数目的增多和团簇尺寸的增大.

- [1] Ward T Z, Zhang X G, Yin L F, Zhang X Q, Liu M, Snijders P C, Jesse S, Plummer E W, Cheng Z H, Dagotto E, Shen J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 087201
- [2] Jiang K, Gong S K 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1674
- [3] Hemberger J, Schrettle F, Pimenov A, Lunkenheimer P, Lvanov V Y, Mukhin A A, Balbashov M B, Loidl A 2007 *Phys. Rev. B* **75**

035118

- [4] Zhang J J, Cao S X, Yuan S J, Li Z, Kang B J, Zhang J C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6494 (in Chinese) [张佳佳, 曹世勋, 袁淑娟, 李哲, 康保娟, 张金仓 2010 物理学报 **59** 6494]
- [5] 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

- 恬, 袁淑娟, 康保娟, 郁黎明, 张金仓 2009 物理学报 **58** 3309]
- [6] Sundaresan A, Maignan A, Raveau B 1996 *Phys. Rev. B* **55** 5596
- [7] Wang J Z, Sun J R, Liu G J, Xie Y W, Wang D J, Zhao T Y, Shen B G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 104428
- [8] Agostinho Moreira J, Almeida A, Ferreira W S, Chaves M R, Oliveira J B, Machado da Silva J M, Sá M A, Vilela S M F, Tavares P B 2010 *J. Electroceram* **25** 203
- [9] Wang S P, Zhang J C, Cao G X, Jing C, Cao S X 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054415
- [10] Karmakar S, Taran S, Bose E, Chaudhuri B K 2008 *Phys. Rev. B* **77** 144409
- [11] Papavassiliou G, Fardis M, Belesi M, Maris T G, Kallis G, Pissas M, Niarchos D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 761
- [12] Wang G Y, Guo H Y, Mao Q, Yang G, Peng Z S 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8883 (in Chinese) [王桂英, 郭焕银, 毛强, 杨刚, 彭振生 2010 物理学报 **59** 8883]
- [13] García-Hernández M, Martínez J L, Martínez-Lope M J, Casais M T, Alonso J A 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2443
- [14] Kawasaki Y, Minami T, Kishimoto Y, Ohno T 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 037202
- [15] Ohno T, Kubo H, Kawasaka Y, Kishimoto Y, Nakajima T, Ueda Y 2005 *Physica B: Condensed Matter* **359–361** 1291
- [16] Rybicki D, Kapusta Cz, Tokarz W, Štěpánková H, Procházka V, Haase J, Jiráček Z, Adroja D T, Mitchell J F 2008 *Phys. Rev. B* **78** 184428
- [17] Fischer K H, Hertz J A 1991 *Hertz Spin Glasses* (New York: Cambridge University Press) p1–9
- [18] Allodi G, Renzi R De, Guidi G 1997 *Phys. Rev. B* **56** 6036
- [19] Hoch M J R, Kuhns P L, Moulton W G, Lu J, Reyes A P, Mitchell J F 2009 *Phys. Rev. B* **80** 024413
- [20] Karmakar S, Taran S, Bose E, Chaudhuri B K 2008 *Phys. Rev. B* **77** 144409
- [21] Deng H, Yang C P, Huang C, Xu L F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7390 (in Chinese) [邓恒, 杨昌平, 黄昌, 徐玲芳 2010 物理学报 **59** 7390]

Nuclear magnetic resonance and magnetic structure study on Sr doped $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ system*

Song Gai-Bei¹⁾ Cao Shi-Xun^{1)†} Zhang Jia-Jia¹⁾ Yuan Shu-Juan¹⁾
Shimizu Kenji²⁾ Zhang Jin-Cang¹⁾

¹⁾ (Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

²⁾ (Faculty of Science, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan)

(Received 24 May 2011; revised manuscript received 8 July 2011)

Abstract

The magnetic properties of $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) are systematically studied. Nuclear magnetic resonance, magnetization and electrical transport measurements are carried out, and the results indicate that the substitution of Sr for Eu could produce ferromagnetic phase in antiferromagnetic EuSrMnO_3 matrix. The competition between ferromagnetic and antiferromagnetic phases induces the spin-glass behavior. In addition, the magnetic properties of $\text{Eu}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ and $\text{Eu}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$ show more complex features at low temperatures, resulting mainly from the appearance of ferromagnetic clusters and the existence of disordered structure.

Keywords: Sr-doped manganites, spin-glass, ferromagnetic cluster

PACS: 75.47.Lx, 75.50.Lk, 75.50.Dd

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50932003, 11074163), the Science and Technology Innovation Fund of the Shanghai Education Committee (Grant No. 09ZZ95), and the Science and Technology Committee of Shanghai Municipality (Grant Nos. 08dj1400202, 10ZR1411000).

† E-mail: sxcao@shu.edu.cn