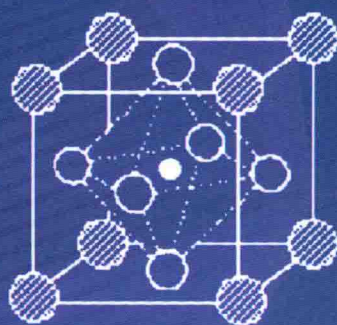
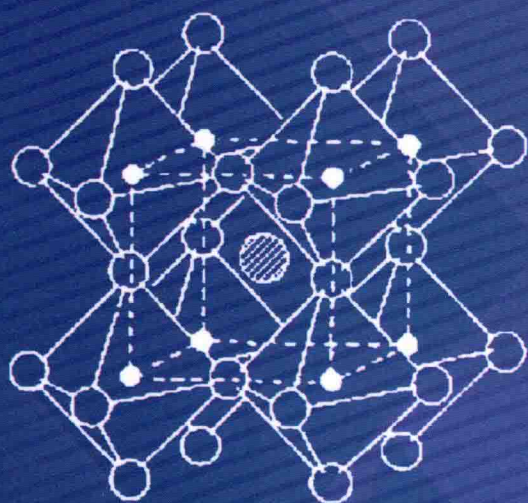


双掺杂钙钛矿复合氧化物 结构及磁电性质

李玉 程倩 著



科学出版社

双掺杂钙钛矿复合氧化物结构 及磁电性质

李 玉 程 倩 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

极低温下台阶状变磁相变是近年来的研究热点,但物理机制尚无完美解释。本书以具有典型低温相分离特性的钙钛矿氧化物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\cdot\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0\leq y\leq 0.3$), $\text{Ln}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ ($0\leq x\leq 0.3$) (Ln 为 Pr, Me 为 Al; Ln 为 Sm, Me 为 Cr, Co 和 Fe; Ln 为 Nd, Me 为 Fe, Ga) 共 8 个样品系列为研究对象,在制备单相多晶样品基础上,应用 PPMS 系统来研究样品的低温磁电性质。具体研究了样品发生变磁相变时纳米团簇之间促发作用、促发过程、促发机制及该促发作用在具体样品中产生的影响;还研究了 FM/COOAF 相之间竞争过程的微观图像;分析了极低温下台阶状磁化曲线与渐变型磁化曲线相互转化的影响因素及规律。这些可以帮助我们更深入理解该类具有低温相分离的复杂系统的奇异行为和可能的量子转变现象。

本书可供高等院校和科研院所的凝聚态物理、材料物理及材料化学专业的研究生、学者学习和参考。

图书在版编目(CIP)数据

双掺*钙钛矿复合氧化物结构及磁电性质/李玉,程倩著. —北京:科学出版社, 2015.8

ISBN 978-7-03-045384-6

I. ①双… II. ①李… ②程… III. ①钙钛矿—氧化物—研究 IV. ①P578.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 186833 号

责任编辑:赵彦超 裴 威 / 责任校对:张凤琴

责任印制:徐晓晨 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 8 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015 年 8 月第一次印刷 印张:12 1/4

字数:247 000

定价:75.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

对强关联钙钛矿锰氧化物体系的研究表明,电荷、自旋、轨道和晶格自由度之间存在相互耦合和竞争,并由此诱发产生了绝缘体-金属转变、有序化、相分离和变磁相变等一系列新奇物理现象。由此产生很多对上述现象进行解释的理论模型,这进一步推动了该领域的发展,使得对强关联钙钛矿锰氧化物体系的研究成为 21 世纪科学技术领域特别是凝聚态物理强关联电子系统领域的主要研究热点之一。但目前很多磁现象产生的物理根源及它们之间的关系并未完全知晓。本书作者在该领域潜心研究多年,本书汇集了他们的研究成果,可供高等院校和科研院所的凝聚态物理、材料物理及材料化学专业的本科生、研究生及学者学习和参考。

本书以具有典型低温相分离特性的钙钛矿氧化物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.3$)、 $\text{Ln}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) (Ln 为 Pr, Me 为 Al; Ln 为 Sm, Me 为 Cr、Co 和 Fe; Ln 为 Nd, Me 为 Fe、Ga) 共 8 个样品系列为研究对象,在合成系列单相样品的基础上,通过 X 射线衍射 (XRD)、X 射线荧光光谱分析 (XRF)、扫描电镜 (SEM) 等多种技术确定了系列样品的微观结构及阳离子比例,用物理性质测量系统 (PPMS) 对系列样品的 $M-T$ 、 $M-H$ 、 $\rho-T$ 和 $\rho-H$ 曲线及交流磁化率等磁电性质进行了系统研究。分析了电荷有序、轨道有序与 Fe 掺杂量之间的关系;系列样品的低温相分离特征及其与台阶状变磁相变的关系;磁场诱导产生的变磁相变与可能的自旋/轨道量子转变的物理本质。

本书共 10 章,全部由李玉副教授撰写,其中部分章节内容由李玉副教授和程倩老师共同研讨而成。程倩老师负责本书的校对等文字工作。另外,感谢戚大伟教授、苏润洲教授、张清明教授、籍建婷老师以及王爽、张晶、王雪飞、侯菲菲等研究生为本书部分章节的内容所做的工作。

本专著受到下列项目资助:

1. 黑龙江省博士后特别资助经费, LBH-TZ0413;
2. 黑龙江省博士后科研启动基金, LBH-Q11188;
3. 第 51 批中国国家博士后基金, 2012M510904;

4. 黑龙江省留学归国人员科学基金, LC2015003;
5. 黑龙江省自然科学基金, E201404;
6. 黑龙江省博士后科学基金, LBH-Z14004。

限于作者的水平,不妥之处在所难免,恳请读者不吝指正。

作 者

2015 年 6 月于哈尔滨

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 ABO ₃ 钙钛矿型复合氧化物磁学性质研究现状	2
1.3 本书研究的出发点和主要内容	6
参考文献	9
第 2 章 锰氧化物磁电性质基本理论	13
2.1 钙钛矿型复合氧化物的晶体结构	13
2.1.1 ABO ₃ 型钙钛矿的晶体结构	13
2.1.2 AA'BB'O ₃ 双钙钛矿型复合氧化物的晶体结构	13
2.2 钙钛矿型复合氧化物中电子状态的理论描述	14
2.2.1 能带理论	14
2.2.2 晶体场理论	14
2.2.3 分子轨道理论	15
2.2.4 配位场理论	15
2.2.5 超交换相互作用理论	15
2.3 锰氧化物体系的基态物理性质与基本物理现象	18
2.3.1 电子结构与 Jahn-Teller 畸变	18
2.3.2 锰氧化物中的电荷、自旋和轨道有序	19
2.3.3 相分离	24
2.3.4 变磁相变	25
2.3.5 CMR 效应及其产生机制	26
2.4 本章小结	27
参考文献	28
第 3 章 Pr _{0.75} Na _{0.25} Mn _{1-x} Fe _x O ₃ 的结构表征及磁电性质分析	31
3.1 样品的制备及结构表征与分析	31
3.1.1 引言	31
3.1.2 样品制备	31
3.1.3 Pr _{0.75} Na _{0.25} Mn _{1-x} Fe _x O ₃ 的结构	38
3.2 Pr _{0.75} Na _{0.25} Mn _{0.90} Fe _{0.10} O ₃ 相分离基态研究	41
3.2.1 引言	41

3.2.2	$\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 基态研究	43
3.3	Fe 掺杂对 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 交流磁化率的影响	48
3.3.1	引言	48
3.3.2	Fe 掺杂对磁性质的影响	49
3.3.3	Fe 掺杂对 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 交流磁化率的影响	50
3.4	本章小结	52
	参考文献	53
第 4 章	$\text{Pr}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ 的结构及磁电性质研究	57
4.1	引言	57
4.2	$\text{Pr}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ 的结构研究	57
4.2.1	$\text{Pr}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ 的 XRD 表征	57
4.2.2	SEM 照片分析	57
4.3	$\text{Pr}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ 磁性质研究	59
4.3.1	$M-T$ 曲线研究	59
4.3.2	$M-H$ 曲线研究	59
4.3.3	变磁相变的机制分析	60
4.3.4	台阶状变磁相变与渐变型变磁相变的比较	63
4.4	$\text{Pr}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ 电性质研究	64
4.5	本章小结	65
	参考文献	65
第 5 章	$\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ 的制备及结构表征及磁电性质分析	68
5.1	样品的制备方法和测量原理	68
5.1.1	样品的制备	68
5.1.2	X 射线衍射结构分析	69
5.1.3	电磁特性测量方法与原理	70
5.2	$\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ 系列样品磁性质研究	72
5.2.1	Al 掺杂对 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 磁化强度的影响	73
5.2.2	Al 掺杂对 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 磁滞回线的影响	75
5.2.3	Al 掺杂对 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 交流磁化率的影响	76
5.3	$\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ 系列样品电输运性质研究	79
5.3.1	Al 掺杂对 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 电阻率的影响	81
5.3.2	磁电阻效应的研究	82
5.4	本章小结	84
	参考文献	85
第 6 章	$\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 的制备、结构表征及磁电性质分析	87
6.1	$\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 的制备与结构表征	87

6.1.1 引言	87
6.1.2 制备原理与实验装置	87
6.1.3 固相反应法制备 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 系列样品	89
6.1.4 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 系列样品的 XRD 结构表征	89
6.2 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 样品的磁性和电输运性质	91
6.2.1 引言	91
6.2.2 测量系统与实验内容	92
6.2.3 Cr 掺杂对 SCMCO 系统中电荷有序和磁有序的影响	93
6.2.4 Cr 离子对 SCMCO 体系的电输运性的影响	98
6.2.5 CMR 效应研究	99
6.3 本章小结	101
参考文献	102
第 7 章 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 的制备、结构表征及磁电性质分析	105
7.1 样品的制备与测试	105
7.1.1 实验原料及仪器设备	105
7.1.2 制备方法介绍——固相反应法	105
7.1.3 样品的制备与结构分析	106
7.1.4 磁性质和电性质的测试	108
7.2 Fe 掺杂对 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 的磁电性质的影响	109
7.2.1 引言	109
7.2.2 Fe 掺杂对磁性质的影响	110
7.2.3 Fe 掺杂电输运性质的影响	113
7.3 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ 的磁滞回线分析	118
7.3.1 引言	118
7.3.2 温度对样品磁滞回线的影响	118
7.4 本章小结	122
参考文献	124
第 8 章 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ 的制备、结构表征及磁电性质分析	126
8.1 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 的制备与结构表征	126
8.1.1 引言	126
8.1.2 制备所需原料及仪器设备	126
8.1.3 高温固相反应法制备 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$)	127
8.1.4 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 系列样品 XRD 结构表征	128
8.2 Ga 掺杂对 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 系列样品磁性质的影响	130
8.2.1 引言	130

8.2.2 Ga 掺杂对系列样品的磁化强度的影响	130
8.2.3 Ga 掺杂对系列样品的磁滞回线的影响	132
8.2.4 温度对于 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3$ 的磁滞回线的影响	134
8.3 Ga 掺杂对 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 系列样品电输运性质影响的研究	136
8.3.1 CMR 效应及产生机制	136
8.3.2 Ga 掺杂对 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 系列样品电阻率的影响	139
8.3.3 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 系列样品的 CMR 效应	141
8.4 本章小结	142
参考文献	143
第 9 章 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 的结构及磁基态研究	145
9.1 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 的制备与结构表征	145
9.1.1 引言	145
9.1.2 样品制备	145
9.1.3 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 系列样品的结构表征与分析	147
9.2 Co 掺杂对 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 磁基态的影响	150
9.2.1 引言	150
9.2.2 磁性质测量仪器与方法	151
9.2.3 Co 掺杂对 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 电荷有序和磁有序的影响	152
9.3 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 的交流磁化率分析	157
9.3.1 引言	157
9.3.2 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 的交流磁化率实部分析	158
9.3.3 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 的交流磁化率虚部分析	161
9.4 本章小结	164
参考文献	165
第 10 章 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 的制备、结构表征及磁性研究	168
10.1 系列样品 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 的制备及结构表征	168
10.1.1 引言	168
10.1.2 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 的制备	168
10.2 系列样品 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 的磁性质	174
10.2.1 引言	174
10.2.2 磁性测量原理与方法	174
10.3 本章小结	185
参考文献	186

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

凝聚态物理是物理学最大的分支领域,所谓凝聚态是物质固态和液态的统称。其特征在于研究人员众多,研究成果丰富,对技术发展影响广泛,与其他学科相互渗透迅速。在地球上,与人类生活密切相关的物质除了阳光和空气外,其余都是以凝聚态的形式存在,这足以看出研究凝聚态物理对人类生存和生活的重要性。凝聚态物理较早的重大突破是半导体的发现及应用,它对人们生活和工作产生的影响只需从我们日常所用的电脑中的众多半导体元件就可见一斑。凝聚态物理近年来有两个热门方向:一个是“超导”;另一个是“纳米”。媒体上关于它们已经有很多的介绍。除此之外的其他研究领域诸如软物质、准晶体、磁学等很可能酝酿着下一个重大的突破。可以肯定的是,作为物理学最大的分支方向,凝聚态物理已经逐渐发展为整个物理学的主体和重心,超过半数物理学研究者在这个领域辛勤地工作着。

在 21 世纪之初,作为社会发展以及人类文明进步的重要科学技术基础,凝聚态物理主要有以下亟待解决和引起人们广泛兴趣的热点方向:

- (1) 极细微尺度物质及相关技术的研究;
- (2) 新型功能材料的发展及其应用的物理基础研究;
- (3) 极端条件下的凝聚态物理学研究;
- (4) 表面、界面物理和化学物理学研究;
- (5) 交叉学科的凝聚态物质研究。

而上述的研究热点又是相互联系、相互渗透的。由此又产生了很多上述热点方向的交叉分支学科。

在丰富广博的磁学领域,有一门新兴的分支学科——磁电子学(magnetoelectronics),或者称作自旋电子学(spinelectronics)。它是上述第(2)和第(3)个研究热点交叉而形成的。它的重要研究对象是具有强关联电子体系的铜氧化物和锰氧化物等新型功能材料;它的研究手段是极端条件如强场、高压、极低温和超快等。

从 20 世纪 80 年代末以来,磁电子学得到了迅速的发展。 ABO_3 钙钛矿型复合氧化物是该分支学科的重要研究对象。一方面, ABO_3 钙钛矿型复合氧化物具有丰富的物理化学性质,如铁磁性、铁电性、热电性、压电性、超导性、热导性、磁致伸缩、荧光、催化活性、庞磁阻效应和变磁相变等,因而它可以作为功能材料,具有重要的应用价值。尤其是 80 年代中期高温超导体的出现和 90 年代对庞磁阻效应的研究,使钙

钛矿型稀土复合氧化物成为引人注目的研究热点。另外该材料中所表现出的近 100% 的自旋极化率和强的铁磁序及其与电输运特性之间的紧密关联等现象, 为该类材料的未来应用揭开了极其诱人的前景。

另一方面, 由于在该类材料中电荷-自旋-轨道-晶格自由度之间存在强的相互作用, 从而诱发产生绝缘体-金属转变、有序化和相分离等一系列新奇现象, 同时, ABO_3 钙钛矿型复合氧化物结构简单, 容易把各种性质和结构联系起来, 因此该类材料又具有重要的基础研究价值, 这些新奇现象的研究已成为近年来物理学特别是凝聚态物理研究中十分活跃而又引人注目的前沿领域, 给物理学家提出了新的研究课题, 将导致与凝聚态物理紧密相关的自旋电子学、轨道电子学、强关联电子学等全新概念的产生, 并向其他学科移植和渗透, 成为 21 世纪科学技术特别是凝聚态物理强关联电子系统的主要研究热点之一。

从 20 世纪 80 年代末到现在, 经过 20 多年的发展, 以钙钛矿复合氧化物为重要研究对象的磁电子学已经建立了基本的理论体系。这些理论在很多方面取得了和实验很好的吻合。但是磁性产生的物理根源目前尚未完全研究清楚, 尤其是在自旋玻璃、团簇玻璃、相分离、电荷有序、变磁相变方面, 人们建立了大量的物理模型, 从不同的角度给出了不同的解释, 但仍有一些现象无法解释清楚^[1]。庞磁电阻 (colossal magnetic resistance, CMR) 效应已发现很多年, 也取得了广泛的应用, 但其物理机制至今也没有获得统一的解释。在锰氧化物强关联体系中电荷、晶格、自旋和轨道自由度之间相互耦合, 比热、晶格、导电性和磁化率等各种性质相互影响^[2]。弄清上述这些物理量的来源以及它们之间的相互关系是当前凝聚态物理学界的重要目标。

1.2 ABO_3 钙钛矿型复合氧化物磁学性质研究现状

磁性的研究是当今比较活跃的研究领域之一^[3,4], 现已建立了基本的理论体系。如能带理论、晶体场理论、分子轨道理论、配位场理论等, 并建立了很多模型, 如双交换模型、超交换模型、渗流模型、马氏体相变模型等, 这些理论和模型在很多方面和实验相吻合。但是仍然有很多的实验现象无法给出合理的解释。很多时候, 同一种理论或模型可以较好地解释某些实验现象, 但同时又与很多别的实验现象相矛盾。迄今为止, 仍有很多磁现象产生的物理根源没有完全研究清楚, 尤其是 CMR、电荷有序、自旋玻璃和变磁相变方面, 人们建立了大量的物理模型, 给出了不同的解释, 但仍有一些现象人们无法用已有的模型解释清楚^[1], 因此有必要在这几个方面继续深入研究。

早在 20 世纪 50 年代, 物理学家就在混价锰氧化物中就发现了磁电阻效应^[3]。1951 年, Zener 提出了双交换 (double-exchange, DE) 模型来定性地解释此类材料中的磁和电性质的变化规律^[5,6]。1955 年, Goodenough^[7,8] 提出了 Mn 的 3d 电子和 O

的 2p 电子杂化的半共价键理论,定性地解释了磁有序、晶体结构和导电性之间的关系,并根据该半共价键理论预言了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 体系不同 x 值所对应的磁结构和相应的晶体结构。很快, Wollan 和 Koehler^[9] 利用中子衍射实验详细研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 体系的磁结构和晶体结构,从实验上给出了该体系的磁结构相图,结果显示与 Goodenough 的理论预言是一致的。这就证明了半共价键理论的正确性。同年, Anderson 和 Hasegawa^[10] 在把每个锰离子的核自旋看作是经典的自旋,并在巡游电子量子化的基础上,发展了 Zener 的双交换模型。1960 年, de Gennes^[11] 在反铁磁的基础上考虑双交换作用,又从理论上进一步发展了双交换理论。在随后的 20 年中,由于实验条件的限制,没有新的实验现象发现,但几乎所有的实验现象都能用以上理论进行解释,正是由于理论上的成功,使得在随后的年代里对锰氧化物的研究进展停滞不前。既没有太多新的实验现象发现,也没有重大的理论创新与突破。

直到 20 世纪 80 年代末,实验手段的开始不断提升,在电子自旋的研究方面不断取得新的突破,使得该领域逐渐发展成为一门新兴的分支学科——自旋电子学,或者称作磁电子学。1988 年发现金属 Fe、Cr 交替沉积而形成的多层膜 $(\text{Fe/Cr})N$ (N 为周期数) 电阻率随磁场增加而下降^[12], 这种负磁电阻效应被称为巨磁电阻效应(giant magnetoresistance effect, GMR)。对磁性金属超晶格与多层膜的研究表明,与输运电子自旋相关的散射变化引起了磁场下样品的电阻率下降。1992 年在磁性颗粒膜中也观察到了类似的巨磁电阻效应。美国 IBM 公司的 Almaden 实验室利用这种磁电阻材料作为磁存储盘的读出磁头,使存储量得到了进一步提高,存储密度高达 1Gbit/in^2 。由于可以利用样品的巨磁电阻效应来制备用于高密度磁盘的信号读出器、磁传感器和磁存储器等,因此,巨磁电阻效应的研究近年来发展十分迅速。1993 年, Helmolt^[5] 和 Kenichi^[13] 等首次报导了 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 具有巨磁电阻效应,接着,1994 年 Jin^[14] 发现在温度为 77K、磁场大小为 6T 的条件下,在 LaAlO_3 多晶基片上外延生长的 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜的磁电阻效应竟高达 $1.27 \times 10^5\%$, 甚至比在金属多层膜中的巨磁电阻效应还要高几个数量级,因此称之为 CMR 效应,这揭开了 CMR 效应研究的序幕,使 CMR 效应的研究迅速成为凝聚态物理和材料物理研究的前沿和热点,并带动了相关学科的发展。

直到了 90 年代中后期, Mills 等发现材料在高温下的高电阻率行为以及外场所导致的输运特性突变,利用双交换模型无法得到合理的解释^[15]。为了更好地解释 CMR 效应和掺杂稀土锰氧化物材料的磁学性质和电阻率随掺杂浓度和温度的变化关系,新的模型相继出现,比较流行的如载流子的局域化形成的 JT 极化子^[15-20] 以及非磁杂质引起的 Anderson 定域化^[21] 渗流效应^[22]、相分离^[22] 等。但这些模型都只能解释其中的部分实验现象,随着研究的不断深入,近年来越来越多的实验证据不断地显示,电子相分离(phase separation)形成的金属和绝缘的纳米团簇(cluster)可能在

CMR 效应中起着重要作用^[2,24-27]。

近几年,电荷有序现象也逐渐成为当前磁学领域的研究热点现象^[29]。1998 年, Mori 等^[30]通过电子衍射获得了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=1/2, 2/3, 3/4, 4/5$) 体系高分辨晶格图像(lattice image)后,他们发现电荷有序的条纹相是配对的,将其称为双 Mn^{3+}O_6 Jahn-Teller 畸变条纹相(pairing of Mn^{3+}O_6 Jahn-Teller distorted stripes, JTS),即双条纹相(bi-stripe)。而 Radaelli 等^[31]认为 $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ 中的电荷排列是采取“Wigner-crystal”形式,此时的电荷有序是由于电子之间的库仑(Coulomb)排斥作用引起的。图 1-1 给出了“bi-stripe”和“Winger-crystal”不同形式 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 排列示意图。在“Winger-crystal”型结构中,为了减小电荷间的库仑排斥作用,电荷不是紧密堆积的,即 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 不是配对排列的,而是互相错开一个晶格常数的距离,以减少电荷之间库仑排斥作用引起的能量升高^[2]。在“bi-stripe”结构中,电荷则是紧密堆积的, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子相对排列。目前上述结构均有一定的支持者,电荷有序态究竟是“Winger-crystal”相,还是“bi-stripe”相至今仍然是一个未解决的问题。

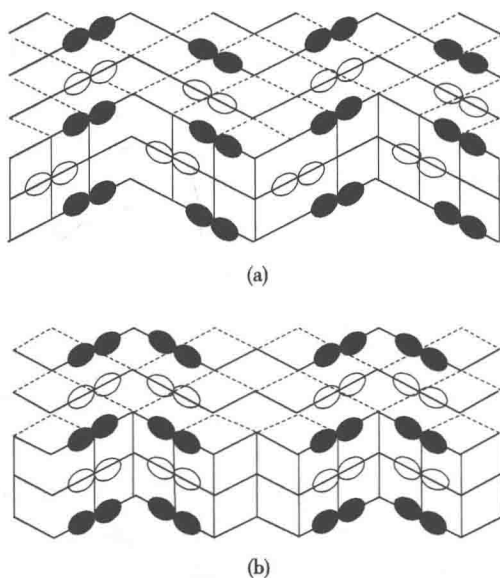


图 1-1 电荷有序态下的(a)“Winger-crystal”相^[31]和(b)“bi-stripe”相^[30]

由于强关联体系锰氧化物中的电荷、自旋、轨道和晶格自由度之间存在强烈的关联作用,各种相互作用之间的竞争非常复杂,因此,电荷有序的起源迄今为止仍不清楚,在具体的体系中对电荷有序态起主导作用的因素也有很大差别。

电荷有序现象引起人们的重视不仅仅是由于电荷有序态紧密地联系着 CMR 效应、变磁相变的起源,更重要的是它是理解强关联体系中电荷、晶格、自旋和轨道自由度之间相互作用关系的关键。伴随着电荷有序现象的发生,比热、晶格、导电性、磁化

率等都会发生明显的变化^[32-35],因此深入研究电荷有序态的起源成为当前磁电子学的热点之一。对电荷有序态的系统研究显示,电荷有序态受多种因素的影响,例如,掺杂^[36,37]、同位素替代^[38,39]、外加磁场^[40-42]、电场^[43,44]、X射线^[45]甚至静压^[46,47]等都能破坏电荷有序态。

在人们研究过程中,人们发现了另一与相分离和电荷有序紧密联系的现象,即磁化强度台阶——变磁相变(metamagnetic transition)。首次对多晶中变磁相变做较为详细研究的是美国普林斯顿大学的 Mahendiran^[1]。2002年,他们详细研究了多晶样品 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ 的台阶状变磁相变。发现该变磁相变只在低温下存在(5K以下),并且台阶的宽度小于 $2 \times 10^{-4} \text{ T}$ 。该临界场的大小与样品在冷却时所加的外场大小呈线性关系。变磁相变的这种行为同样也在 Mn 位未掺 Co 的样品及单晶样品中观察到。这种低温下台阶状的变磁相变与在锰氧化物中观察到的高温变磁相变以及其他材料中观察到的变磁相变有本质的不同,他们认为这是样品的一种本征性质,当今流行的解释是马氏体效应^[29]。然而马氏体效应不能解释多晶中的分布磁化现象,变磁相变不可逆性以及变磁相变具有严格的临界温度等现象。另外对 Mn 位掺杂、磁场弛豫、加磁场冷却等因素对变磁相变临界场 H_c 的影响也尚无定论。因此,必须提出新的理论模型才能对变磁相变现象进行解释。这就要求磁电子学工作者在实验和理论方面有所突破。

在磁学领域里,尽管理论物理学家和实验物理学家做了大量的努力,也取得了很大的进展,现已建立了基本的理论体系。这些理论在很多方面取得了和实验很好的吻合。但是磁性产生的物理实质目前尚没有完全研究清楚,尤其是自旋玻璃、团簇玻璃、相分离、电荷有序、变磁相变方面,人们建立了大量的物理模型,给出了不同的解释,但这些解释只能解释部分实验现象,总有一些现象无法解释清楚^[1]。CMR 效应已发现很多年,也实现了广泛的应用。但 CMR 效应的起源问题目前仍不十分清楚。在锰氧化物强关联体系中电荷、晶格、自旋和轨道自由度之间相互作用,比热、晶格、导电性、磁化率等各种性质相互影响^[32-35]。弄清这些物理量的来源以及它们之间的相互关系是当前凝聚态物理学界的重要目标。

对 ABO_3 钙钛矿磁电性质的研究早期主要集中在 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) 上。近年来人们逐渐对 A 位掺一价碱金属的钙钛矿结构锰基材料氧化物产生了较大的兴趣,例如人们已经对 $\text{Pr}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ ^[48]、 $\text{Pr}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ^[49] 进行了较多的研究,并且发现其各种磁性的产生机制基本与 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) 相同,并且在居里温度点附近产生很大的 CMR。此外,还对 $\text{Pr}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ 进行了中子衍射^[50]、电子输运、磁性方面的研究^[48,51],发现随着一价 Na 离子掺杂量的增加,使得 MnO_6 八面体的 Jahn-Teller 效应减弱,电阻下降,使得 $x=0$ 时分层的反铁磁电荷有序经过 $x=0.05$ 的自旋倾斜排列转变成 $0.1 \leq x \leq 0.15$ 时纯粹的铁磁相, $T_c=125\text{K}$ 。并且,当 $x=0.20, 0.25$ 时,在 215K 出现了电荷有序排列,在 175K 出现反铁磁转变。该系

列样品表现出十分丰富的磁学性质。

国外对于 $\text{Pr}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ 的研究用的是固相反应方法^[48,51],在掺入过量 Na 盐的情况下,合成的样品仍然 Na 含量不足,致使 Na 的最大掺入量为 0.19。当掺入量大于 0.19 时会有锰氧化物析出,致使单相的样品无法合成,而在磁学的研究中对于 $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 结构钙钛矿锰氧化物,当 $\text{Mn}^{4+}:\text{Mn}^{3+}=1:1$ 时电荷有序最强,这是磁学领域在世界范围内研究的热点。当 $\text{Mn}^{4+}:\text{Mn}^{3+}=1:1$ 时对应 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 。

2001 年 Hejtmánek 和 Jiráček 等报道 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 在 215K 表现出了很强的电荷有序^[48,51],因此可以推断 $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}$ 为 1:1 的 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 将会有更强的电荷有序态。而文献中报道的固相反应法合成出的样品 Na 的最大掺入量仅为 0.19,因此 Mn 位掺杂的研究只能在此基础上勉强进行。目前,Mn 位掺 Cr、Co 的研究已有报道,但对 Mn 位掺 Fe、Al 的研究尚无报道。因此,研究固相反应以外的其他样品合成方法提高 Na 元素的掺入量,进而深入研究 B 位掺杂的系列样品的合成、结构、电磁性质就十分必要。这有助于我们深入的理解磁性质产生的物理本质,同时,有利于改进材料的磁性质,提高其应用价值。

1.3 本书研究的出发点和主要内容

钙钛矿结构锰基 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) 材料氧化物受到人们的高度重视,主要是因为这类材料具有 CMR,目前这种 CMR 主要用双交换作用来解释^[52-54]。通过在 LaMnO_3 中掺杂二价的 Ca、Ba、Sr,从而导致 Mn^{4+} 的出现,造成了 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 混合价态。 Mn^{3+} 的 e_g 态电子转移到 O^{2-} , O^{2-} 的 1 个电子转移到 Mn^{4+} 空 e_g 态上,从而形成电导。又由于巡游 e_g 态电子自旋与局域 t_{2g} 自旋受到洪德规则影响而平行排列,因此产生铁磁性^[53-55]。当 $x=0.5$ 、 $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}=1:1$ 时,电荷有序最强,并且产生电荷-轨道耦合,样品基态是铁磁相和反铁磁相共存的电子相分离状态,这是当前磁学领域的研究热点之一(锰氧化物的另一个研究热点是 $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}=2:1$ 时,铁磁性最强)。

与此热点相联系的变磁相变、自旋-轨道耦合、电荷-轨道耦合现象之间的关联以及自旋/轨道量子化的转变效应等,像这些涉及深层次物理本质的问题目前研究较少,特别是低温变磁相变效应与磁控量子相变特性的研究更是刚刚起步。这些磁学性质和现象的研究结果可能会使人们加深对强关联电子体系相分离机制的理解;对当今物理学中关于“序参量”这一涉及深层次物理问题的研究,对基于相分离的逾渗模型和介观相分离机制的唯象理解,对变磁相变及相关实验现象的理解提供重要的实验和理论依据。另外,该类材料在场效应量子激发器、磁控量子开关效应等方面具有潜在的应用性。

为了提高 $\text{Pr}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ 中 Na 的掺入量,必须分析文献中报道的固相反应法合

成样品时造成 Na 挥发的原因,并改进样品的合成方法,把 Na 的掺入量由文献报道的 0.19 提高到 0.25,并合成出 Mn 位掺 Fe 的系列单相样品。

由于强关联体系锰氧化物中的电荷、自旋、轨道和晶格自由度之间存在强烈的关联作用,各种相互作用之间的竞争非常复杂,各种因素在不同体系中的作用也有很大差异,但对于具体的研究体系总有一些因素起主导作用,而其他次要因素则可以忽略不计。因此,通过研究,分析出所研究的系列样品中电荷、自旋、轨道自由度及 Fe 掺杂之间的相互作用和竞争关系,以及各种作用起主导作用的范围和条件就变得很有意义。

文献报道的 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.20}\text{MnO}_3$ 是典型的相分离体系,低温下存在典型的电荷有序反铁磁(charge ordering antiferromagnetism, COOAF)相和铁磁(ferromagnetic, FM)相的共存现象, $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 甚至随外场变化出现四种电子相;越来越多的证据显示相分离是锰氧化物体系的普遍特征。对于 $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}=1:1$ 电荷有序最强的锰氧化物低温下往往存在台阶状变磁相变现象,这类锰氧化物中具有相分离基态已成定论,但随着 Fe 的掺杂的增加,样品能否继续保持相分离的基态呢?对这一问题的研究能够扩展相分离现象研究的范畴,丰富相分离研究的内涵,能够更好的解释样品基态同各种磁性性质之间的内在关系。

基于具有相分离基态的锰氧化物体系低温下自旋-轨道、电荷-轨道耦合与变磁相变效应表现出的奇特物理现象所提出的关于相分离体系自旋-轨道耦合与电荷-轨道耦合机制的研究,关于磁场诱导的自旋重定向和载流子退局域化的研究,以及关于磁场诱导的马氏体效应引起变磁相变的研究是一种全新的尚有很大争议的热点问题^[1]。磁化曲线 $M-H$ 和输运特性 $\rho-H$ 表现出陡峭的台阶状跃变特征;自旋有序的变化反映了在这类复合氧化物体系中的某种特殊的弱反铁磁耦合机制;低场多重磁化/输运台阶跃变表明体系中存在某种重定向或可能多重的量子转变过程。目前,流行的解释是马氏体效应,COOAF 相与 FM 相交界面的应力阻碍了共存相内部的结构相变,当外场冲破共存相之间的界面应力时,雪崩现象发生了,于是台阶状变磁相变出现了。但这种解释只能用类比的方式(即马氏体相变中也有类似的现象)定性的解释台阶的由来和“孵蛋效应”,不能解释变磁相变的台阶为什么那么尖锐($<2 \times 10^{-4} \text{T}$),多晶样品中的分步变磁相变行为,变磁相变的不可逆性以及为什么变磁相变存在严格的临界温度等现象。

在低温变磁相变现象的理解上,除了流行的解释马氏体效应,人们还提出了所谓的 AFM(antiferromagnetic)相与 FM 相竞争机制和渗透机制等。但这些机制难以解释 AFM-FM 之间“异常陡峭”的($\Delta H < 2 \times 10^{-4} \text{T}$)的转变宽度,与此转变密切相关的临界温度^[1],分步变磁相变^[1],变磁相变的“不可逆性”^[3]和变磁相变的“孵蛋效应”^[55]等现象。对这种自旋有序转变与可能的量子转变之间的关联及系统研究尚未见报道,其物理机制也有待进一步澄清。关于台阶状变磁相变与自旋有序性/载流子

局域化之间的关系,自旋/轨道极化输运和可能的量子转变问题等均为当今磁学领域十分有趣而又重要的研究内容。这一研究,所涉及到的低温强磁场条件下强关联体系的性质、复杂体系与强关联物理问题等,不但能拓展新材料在量子信息方面的可能应用,也有助于拓展相变理论研究的范畴,丰富相变研究的内容。因而,具有十分重要的理论研究价值和实际应用帮助。

此外,磁化曲线与输运特性所表现出的“多重台阶”^[1]具有很好的一致性。所有这些启发我们从自旋有序化角度考虑“量子转变”的可能性。事实上,近年来包括铜氧化物强关联体系在内的“量子相变”已经为人们所接受,强关联体系锰氧化物所呈现出的诸多奇异磁化行为也许是“量子转变”行为在锰氧化物体系中的类似反映。因此,发展与自旋相关的量子转变模型对解释变磁相变等很多现象有很好的帮助。

结合本研究领域的具体情况,为了从样品微结构、磁电性质分析系列样品各种物理现象之间的内在联系及其反应的物理机制,为澄清掺杂锰氧化物的相分离本质,以及强关联体系中电荷-自旋-轨道有序之间的耦合相互作用及与低温变磁相变的关系,本书以具有典型低温相分离特性的 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 体系为具体研究对象,在合成系列单相样品的基础上,通过 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、X 射线荧光光谱分析(X-ray fluorescence analysis, XRF)、扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)、红外(infrared, IR)分析等多种技术确定了系列样品的微观结构及阳离子比例,用物理性质测量系统(physics properties measurement system, PPMS)对系列样品的 $M-T$ 、 $M-H$ 、 $\rho-T$ 和 $\rho-H$ 曲线,交流磁化率及弛豫效应等磁电性质进行了系统研究。通过磁和输运测量,给出材料在低温下温度、磁场对体系磁化特性及输运特性的影响,给出体系低温相分离的特征转变温度和基态本征不均匀性之间的关联,研究轨道有序性、电荷有序性和自旋有序性的相互影响和相互关系,相分离体系中 COOAF-FM 转变、M-I 转变及它们与电荷有序之间的关联以及磁场诱导产生的变磁相变与可能的自旋/轨道量子转变的物理本质。具体主要研究以下几方面的内容。

(1) 样品合成及结构表征:采用溶胶凝胶法合成了 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 系列单相样品,避免了 Na 的挥发,使 Na 的掺入量从 0.19 提高到 0.25,以便为与电荷有序相关的磁性质的研究提供典型样品,为合成含易挥发元素氧化物陶瓷样品提供新思路。并在此基础上详细地对系列样品的结构进行了表征。

(2) Fe 掺杂对 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 中电荷有序和磁有序的影响:在强关联锰氧化物 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 中, Mn 位掺 Fe 的研究已有报道,在掺杂量小于 0.03 时铁磁性随 Fe 含量增加而增加,研究者认为是 Fe^{3+} 的几何效应减弱 MnO_6 八面体的 Jahn-Teller 畸变引起的。但另有文献报道 Fe 含量大于 0.09 时铁磁性随 Fe 含量增加而减弱,认为是由 Fe 掺杂减弱 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间的双交换引起的。这就使得系统研究较大范围的 Fe 掺杂显得十分必要,这有助于分析上述两种作用之间的关系及各自的适用