首都师范大学学报(自然科学版)
第 41 卷 第 6 期 Journal of Capital Normal University No. 6
2020 年 12 月 (Natural Science Edition) Dec. ,2020

锰氧化物 $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 的临界平均场临界行为*

张莉娟[1] 董巧燕[1**] 苏 磊[2] 张向群[2]

(1. 首都师范大学物理系,北京 100048; 2. 中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室,北京 100190)

摘要:研究了 $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 在磁相变温度附近的临界行为,阿罗特图表明该样品为二级磁相变材料. 利用修正的阿罗特图、Kouvel-Fisher 和临界等温曲线方法确定了临界指数的值,三者结果基本一致,通过 3 种不同方法拟合获得的临界指数是准确且自洽的. 研究结果表明:$La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 的磁相互作用符合临界平均场模型所描绘的耦合方式,即一级和二级磁相变临界点磁相互作用.

关键词:临界行为;二级磁相变;临界平均场模型

中图分类号:O469 **DOI**:10. 19789/j. 1004-9398. 2020. 06. 003

0 引 言

在铁磁-顺磁相变温度附近,适当浓度的电子和空穴掺杂会出现庞磁电阻和较大的磁热效应. Ju 等[1]研究在掺杂锰矿 $Ln_{1-x}A_xMnO_3$(Ln 为稀土,A 为 Ca、Sr 和 Ba)等锰氧化物中发现庞磁电阻效应,受到了科研工作者的广泛关注[2]. $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ 具有近室温的居里温度[3],并在居里温度附近表现出较佳的制冷能力[4].

在 $LaMnO_3$ 中添加空穴掺杂剂会生成 Mn^{4+},除了 Mn^{3+}-Mn^{3+} 和 Mn^{4+}-Mn^{4+} 的超交换相互作用外,还存在 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 之间的铁磁双交换相互作用[5]. 因此,研究此类材料在临界温度附近的物理现象,既要考虑晶格极化子和动态 Jahn-Teller 畸变引起的强电子-声子耦合作用[6],又要考虑双交换相互作用[3]. 钙钛矿中 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间的相互作用主要由 Mn—O 平均键长和 Mn—O—Mn 键角决定. 但当 M^{2+} 取代 R^{3+} 时,Mn 离子变为 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 共存的状态,并且在掺杂量达到一定数值时,该材料会成为导电的铁磁体[3]. 由于 MnO_6 八面体的对称性较高,Jahn-Teller 畸变只存在于斜方晶相,菱面体相中则没有这种现象[7],这种特殊现象使同为钙钛矿型氧化物的相变类型存在差异. 研究显示,$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 是居里温度约为 260 K 的一级相变材料[6,8],而 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 是居里温度约为360 K 的二级相变材料[9]. 2 种材料相变类型存在显著差异是由于空间群结构的不同,$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 为正交结构[6],而 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 是菱方结构[9]. Ca 和 Sr 的掺杂会影响晶格结构并改变原子之间键长和键角的大小,从而出现复杂的磁相互作用. 通过实验已经观察到 $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ 中 Sr 掺杂含量的变化会在阈值浓度 $x \approx 0.05$ 处,引起正交晶-菱面体转变,同时伴随着一级相变到二级相变的转变[7]. $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ 表现出的特殊物理现象引起了研究者的极大兴趣,因此,本文重点研究了 $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 的磁临界行为. 通过对 $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 样品临界行为的研究揭示相变本质和磁相互作用机理.

1 实 验

1.1 样品制备

通过常规固相反应法制备 $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 样品. 首先,用电子天平称取高纯度(99.99%)的 La_2O_3、$SrCO_3$、$CaCO_3$ 和 MnO_2 质量分别为 1 140、111、225 和 859 mg。放入玛瑙研钵中进行混合,混合期间加入酒精用研磨棒研磨 1 ~ 2 h 直至酒精完全挥发. 将该混合物粉末放入坩埚后放入箱式高温实验炉,在通空气下 1 000 ℃ 煅烧

收稿日期:2020-02-19
* 国家自然科学基金面上项目(51471111,51427801,91622126)
** 通信作者:dongqy@ cnu. edu. cn

12 h[4]. 烧结完毕后将样品倒入研钵中,加入酒精继续研磨 1 ~ 2 h,使粉末充分融合. 其次,将二次研磨好的粉末用粉末压片机进行压片,压力为 20 Pa,压片时间 5 min. 将压成紧密小片的样品(若样品没有压成小药片,且有严重的掉块现象则需要重新压)再次放入高温实验炉中,在通空气1 200 ℃ 煅烧 24 h. 烧结完毕后用砂纸打磨成片样品表面,去除样品烧结过程中可能产生的杂质,直至表面全部光滑. 打磨完毕后将样品放入研钵中,加入酒精将样品再次研磨成粉末即可,耗时约 30 ~ 40 min.

1.2　样品 X 射线衍射测量及精修

使用的 X 射线衍射仪是由日本理学公司生产的 Rint Rigaku1400 型号衍射仪,其原理是用高能电子轰击靶,激发靶中内层电子,使外层电子跃迁至内层,同时辐射出 X 射线. 取 500 mg 左右样品,将其放入 X 射线衍射仪中进行测量. 当 X 射线照射到材料时,若其波长(λ)和材料晶面间距满足布拉格定律 $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ 就会发生衍射. 样品衍射图通过步进扫描模式获得,其中衍射角为 20° ~ 90°,间隔 0.02°,每步停留2 s. 测量后将得到的衍射图与 Jade 软件中已有衍射图进行比较,若每个角度对应峰值都可以和标准版对应,则说明该样品已为纯相样品. 得到纯相样品后,对样品 X 射线衍射图进行 Rietveld 精修,通过精修得到该样品为正交结构,空间群为 Pnma,晶格参数 a、b 和 c 分别为 5.458、5.484 和 7.694 Å,与文献中所报道的结果基本一致[4]. 图 1 显示了 Rietveld 方法精修后 $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 粉末样品在室温下 X 射线衍射图. 精修之后权重因子为 9.344,重均因子为 12.860,χ^2 为 5.977.

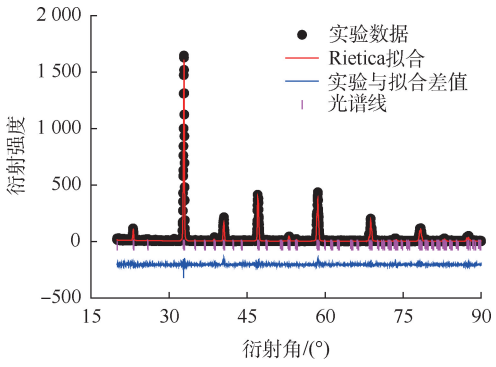


图 1　Rietveld 方法精修的 $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 样品 X 射线衍射

1.3　样品磁性测量

将得到的纯相 $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 样品使用超导量子磁强计进行磁性测量. 实验中用于测量样品磁性的是美国 Quantum Design 公司所生产的超导量子磁强计(SQUID 磁强计),该设备具有极高的灵敏度,可达到 10^{-8} emu,测试的温度为 2 ~ 400 K,超导磁体的磁场强度为 0 ~ 70.0 kOe,因此可以测量出微弱的磁场以及磁矩并能得到准确数据. 图 2 为该仪器原理图.

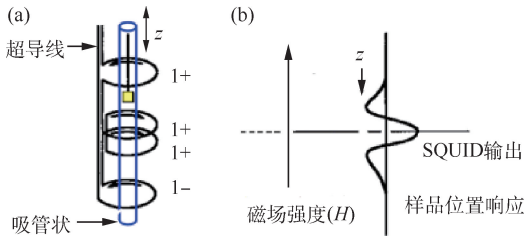


图 2　超导量子磁强计测量原理及效果
(a)样品放入腔内位置;(b)响应曲线

首先测量在 0.1 kOe 的外加磁场下零场和带场冷却磁化曲线(图 3). 随着温度的升高,材料发生了铁磁-顺磁转变,其居里温度通过带场冷却测量模式下的磁化强度导数与温度曲线的最小值确定,其值约为 306 K.

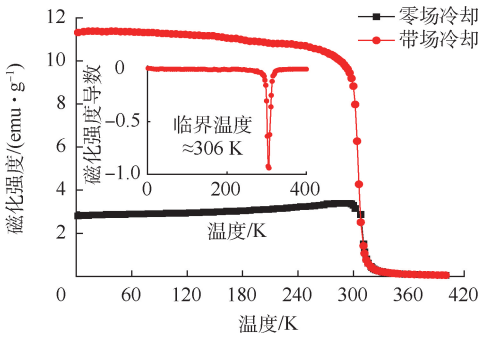


图 3　$La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 样品的零场及带场冷却曲线

为了深入了解该材料的磁相互作用,进一步测量 $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 在居里温度附近的等温曲线,如图 4 所示. 测量时设定磁场强度变化范围为 0 ~ 70.0 kOe,磁场强度变化间隔为 2.0 kOe,温度区间为 286 ~ 326 K,温度间隔为 2 K.

2　结果分析

根据班纳吉准则,在临界温度附近如果阿罗特曲线均具有正斜率,则磁相变为二级相变;如果阿罗特曲线斜率为负,则为一级相变[10]. 为了判定

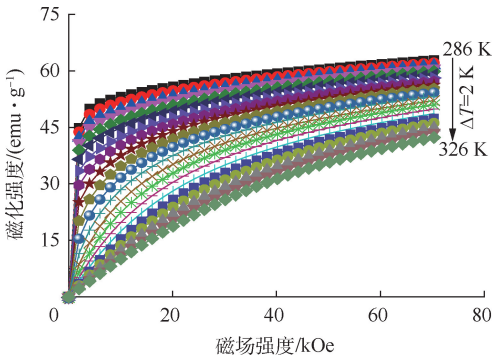


图 4　$La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 样品在居里温度附近的等温曲线

$La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 样品的相变类型,将样品等温曲线做进一步分析,得到如图 5 所示阿罗特图. 图 5 中所有温度下的阿罗特曲线的斜率均为正斜率,表明 $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 经历了二级铁磁-顺磁相变.

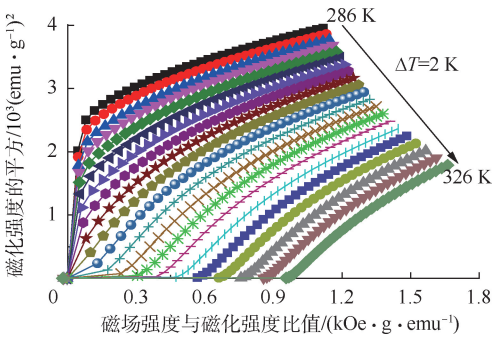


图 5　$La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 样品在居里温度附近的阿罗特曲线

不同的磁相互作用对应不同经典模型以及临界指数,但一种材料只符合一种模型. 通过任一模型反复迭代最终都可收敛到这一模型,初步分析基于临界平均场模型的迭代计算过程可确定临界指数的值. 基于标度假设理论,用一系列相互关联的临界指数 β、γ、δ 和磁状态方程描述居里温度附近的二级磁相变[10-11]. 该方程式为

$$M_S(T) = M_0|\varepsilon|^{-\beta}, \varepsilon < 0, T < T_C, \quad (1)$$

$$\chi_0^{-1}(T) = (h_0/M_0)\varepsilon^{\gamma}, \varepsilon > 0, T > T_C, \quad (2)$$

$$M = DH^{1/\delta}, \varepsilon = 0, T = T_C, \quad (3)$$

式中 $M_S(T)$ 和 $\chi_0^{-1}(T)$ 分别是低于临界温度的自发磁化强度和高于临界温度的初始磁化率的倒数,M_0、h_0 和 D 为临界振幅. 根据重整化群理论,磁状态方程可以表示为

$$M(H,\varepsilon) = \varepsilon^{\beta} f_{\pm}(H/\varepsilon^{\beta+\gamma}), \quad (4)$$

式中 $f_+(T > T_c)$ 和 $f_-(T < T_c)$ 是常规解析函数. 根据重整化磁化强度和磁场强度,式(4)可以写成

$$m = f_{\pm}(h), \quad (5)$$

式中 $m = \varepsilon^{-\beta}M(H,\varepsilon)$, $h \equiv \varepsilon^{-(\beta+\gamma)}H$. 式(5)中磁化强度和磁场强度的关系说明通过正确的标度关系和适当的临界指数,标度后的磁化强度和磁场强度将会分成 2 个不同的分支:一支在临界温度以下,另一支在临界温度以上,这是临界状态的一个重要标准[12].

为了确定 $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 的临界指数,从而确定样品可能属于的普适性类别,首先通过修正的阿罗特图(modified Arrott-plot, MAP)方法确定临界指数. 选取临界平均场模型临界指数为初始值,如图 6(a)所示. 分别取 x 和 y 轴上截距将得到的数值分别根据式(1)和(2)进行拟合,得到 β 和 γ 的值为 $\beta = 0.250$, $\gamma = 1.000$,. 以上过程反复进行直至收敛,使 MAP 曲线平行,得到最佳的 β、γ 和临界温度(T_c)值,$\beta = 0.249$, $\gamma = 0.870$, MAP 曲线如图 6(b)所示. 最终得到样品的自发磁化强度及初始磁化率倒数与温度的关系(图 7),得到临界指数 $\beta = 0.249 \pm 0.006$, $T_c = (303.93 \pm 0.14)$ K; $\gamma = 0.870 \pm 0.005$, $T_c = (303.92 \pm 0.03)$ K.

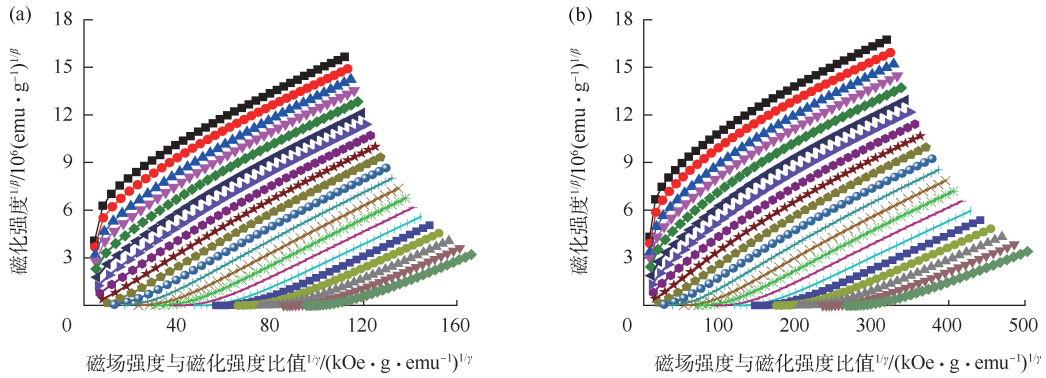


图 6　$La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 样品修正的阿罗特图

(a)根据平均场模型的临界指数对阿罗特图进行修正;(b)2 K 温度间隔修正的阿罗特图等温线

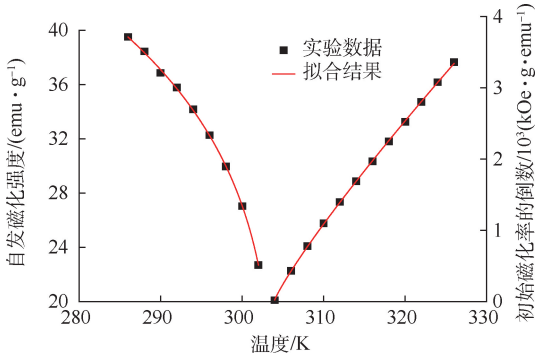


图 7　根据修正的阿罗特图方法得到的自发磁化强度和初始磁化率的倒数与温度的关系

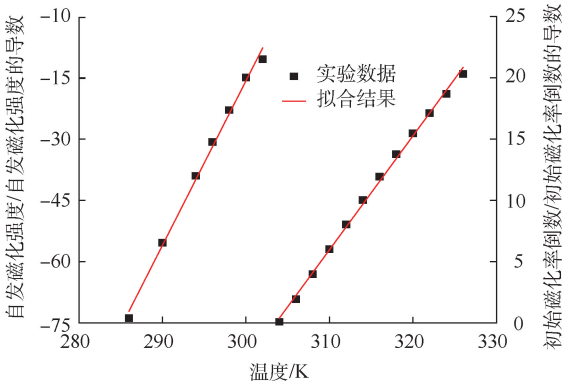


图 8　根据 Kouvel-Fisher 方法得到的拟合结果

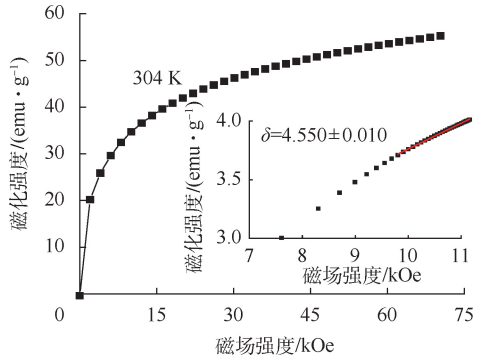
为了能够获得更加准确的临界指数,采取 Kouvel-Fisher(KF)方法进一步分析自发磁化强度以及初始磁化率[13-14]. KF 方法方程可表示为:

$$\frac{M_S(T)}{\mathrm{d}M_S(T)/\mathrm{d}T} = \frac{T - T_C}{\beta}, \tag{6}$$

$$\frac{\chi_0^{-1}(T)}{\mathrm{d}\chi_0^{-1}(T)/\mathrm{d}T} = \frac{T - T_C}{\gamma}. \tag{7}$$

自发磁化强度与其导数比值以及初始磁化率倒数与其导数比值分别与温度成线性关系[12],且斜率倒数为 β 和 γ 值. 图 8 显示了样品根据 KF 方法拟合之后得到的结果:$\beta = 0.248 \pm 0.005$, $T_c = (303.91 \pm 0.21)$ K; $\gamma = 0.912 \pm 0.016$, $T_c = (303.58 \pm 0.43)$ K. 对比 2 种方法得到的临界指数很接近,这表明用2 种方法得出的结果是自洽且正确的.

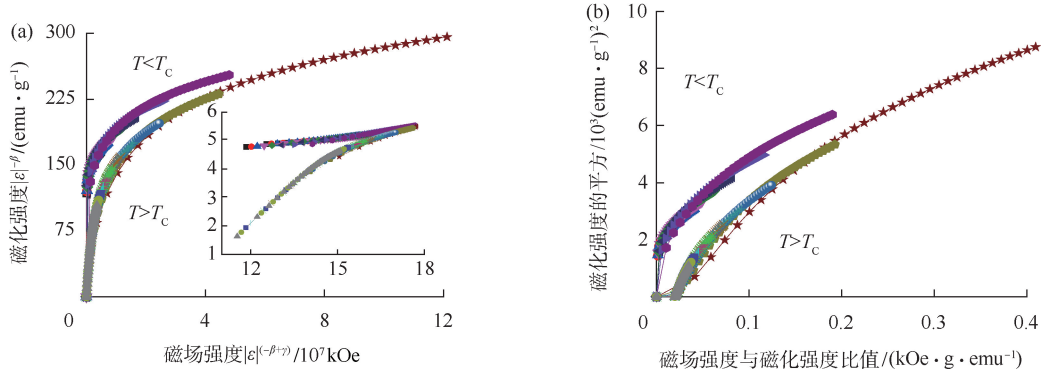
临界指数 δ 可以根据式(3)推导出来. 图 9 给出 $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 在临界点 $T_c = 304$ K 的等温曲线(isothermal curve, CI),拟合结果为 $\delta = 4.550$. 临界指数 β、γ 和 δ 满足 Widom 定律 $\delta = 1 + \gamma/\beta$[15],利用该公式,根据 MAP 得到临界指数 $\delta = 4.490$,根据 KF 方法得到 $\delta = 4.680$,对比 3 种方法



注:插图为结果取对数之后的曲线.

图 9　$La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 样品临界等温曲线

得到的 δ 值,三者非常接近,因此可以判断对 $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 样品的测试和计算中得到的临界指数是可靠的. 将根据 KF 方法得到的临界指数带入式(4)中,得到重整化磁场强度与磁化强度的标度如图 10(a)所示. 所有等温曲线以临界温度为分界线分成了 2 个分支,临界温度上方 1 支,临界温度下方1 支[16]. 通过绘制重整化磁场后的磁化强度平方-磁场强度与磁化强度比值标度如图10(b)所示,所有数据同图 10(a)一样分成了临界温度以上和临界温度以下 2 个分支[17-18]. 重整化之后的曲



注:插图为取对数之后标度.

图 10　$La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 样品重整化标度图

(a)重整化磁场强度与磁化强度的标度;(b)重整化后的磁化强度的平方-磁场强度/磁化强度形式的标度

线进一步确定了所得到的临界指数是准确且自洽的.

将拟合及计算得到的 $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 的临界指数以及不同理论模型的临界指数列于表 1 中.可以得出该样品符合临界平均场模型,说明该材料处于一、二级相变的临界点.当 Sr 含量高于 0.075 时,$La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ 系列氧化物皆经历二级磁性相变[3,7].

表 1 不同理论模型下临界指数与 $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 临界指数的比较

模型	方法	β	γ	δ
$La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$	修正的阿罗特图	0.249	0.870	4.490
	Kouvel-Fisher	0.248	0.912	4.680
	临界等温曲线	—	—	4.550
临界平均场模型[17]	理论	0.250	1.000	5.000
3D 海森堡模型[18]	理论	0.365	1.386	4.800
3D Ising 模型	理论	0.325	1.241	4.820
3D XY 模型	理论	0.345	1.316	4.810

注:"—"表示无法计算出该指数.

3 结 论

本文深入研究 $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 多晶化合物的磁性和临界指数.$La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 在临界温度附近经历了二级铁磁-顺磁相变,用多种方法估算出的临界指数 β、γ 和 δ 符合较好,并遵循标度方程,证明所得到的临界指数是准确且自洽的.确定了 $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ 的磁相互作用符合临界平均场模型所描绘的耦合方式,即一级和二级磁相变临界点的磁相互作用.

参 考 文 献

[1] JU H L, KWON C, LI Q, et al. Giant magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_z$ films near room temperature [J]. Applied Physics Letters, 1994, 65: 2108.

[2] TOKURA Y, TOMIOKA Y. Colossal magnetoresistive manganites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, 200(1/3): 1 – 23.

[3] ZENER C. Interaction between the *d*-shells in the transition metals Ⅱ ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure[J]. Physical Review, 1951, 82(3): 403.

[4] PHAN T L, ZHANG Y D, ZHANG P, et al. Critical behavior and magnetic-entropy change of orthorhombic $La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 112(9): 093906.

[5] GOODENOUGH J B. Electronic structure of CMR manganites [J]. Journal of Applied Physics, 1997, 81 (8): 5330 – 5335.

[6] MILLIS A J, SHRAIMAN B I, MUELLER R. Dynamic Jahn-Teller effect and colossal magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(1): 175.

[7] MIRA J, RIVAS J, HUESO L E. Drop of magnetocaloric effect related to the change from first-to second-order magnetic phase transition in $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(10): 8903 – 8905.

[8] PHAN M H, FRANCO V, BINGHAM N S, et al. Tricritical point and critical exponents of $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.25) single crystals[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 508(2): 238 – 244.

[9] GHOSH K, LOBB C J, GREENE R L, et al. Critical phenomena in the double-exchange ferromagnet $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ [J]. Physical Review Letters, 1998, 81(21): 4740 – 4743.

[10] 张蕾. 斯格明子相关的螺旋磁有序体系的临界行为[J]. 物理学报, 2018, 67(13): 137501.

[11] ZHANG L, WANG B, SUN Y P, et al. Critical behavior in the antiperovskite ferromagnet $AlCMn_3$[J]. Physical Review B, 2012, 85(10): 104419.

[12] KOUVEL J S, FISHER M E. Detailed magnetic behavior of nickel near its Curie point[J]. Physical Review, 1964, 136(6A): 1626 – 1632.

[13] MESSAOUI I, KUMARESAVANJI M, RIAHI K, et al. Magnetic, magnetocaloric and critical behavior study of $La_{0.78}Pb_{0.22}MnO_3$ manganite near room-temperature[J]. Ceramics International, 2017, 43(1): 498 – 506.

[14] PADMANABHAN B, BHAT H L, ELIZABETH S, et al. Critical properties in single crystals of $Pr_{1-x}Pb_xMnO_3$[J]. Physical Review B, 2007, 75(2): 024419.

[15] LIU Y, PETROVIC C. Three-dimensional magnetic critical behavior in CrI_3[J]. Physical Review B, 2018, 97(1): 014420.

[16] FISHER M E. The theory of equilibrium critical phenomena[J]. Reports on Progress in Physics, 1967, 30(2): 615.

[17] KAUL S N. Static critical phenomena in ferromagnets with quenched disorder[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1985, 53 (1/2): 5 – 53.

[18] GUILLOU J C L, ZINN J J. Critical exponents from field theory[J]. Physical Review B, 1980, 21(9): 3976.

Tricritical Mean-field Critical Behavior of $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$

ZHANG Lijuan[1] DONG Qiaoyan[1] SU Lei[2] ZHANG Xiangqun[2]

(1. Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048; 2. State Key Laboratory for Magnetism, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics and Instituce of Physics, Chinese Academy of Science, Bejing 100190)

Abstract: The critical behavior of $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ near the magnetic phase transition temperature was studied. Arrott diagram indicated that the sample was a secondary magnetic phase change material. The values of the critical exponent were determined by the modified Arrott plot, the Kouvel-Fisher and the critical isotherm curve method, which were basically the same. Therefore, the critical exponent obtained by three different methods of fitting was accurate and self-consistent. The results showed that the magnetic interaction of $La_{0.7}Ca_{0.225}Sr_{0.075}MnO_3$ conformed to the coupling mode described by the critical average field model, the magnetic phase transition of the first-order and second-order was the critical point magnetic interaction.

Keywords: critical behavior; second-order magnetic phase transition; critical mean-field model