

Fe 位 Al 掺杂对 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 磁结构和 磁输运性质的影响*

王先杰¹⁾ 隋 郁¹⁾ 千正男¹⁾ 刘志国¹⁾ 苗继鹏¹⁾ 黄喜强¹⁾
吕 一¹⁾ 朱瑞滨¹⁾ 程金光¹⁾ 苏文辉^{1)†}

1) 哈尔滨工业大学应用物理系凝聚态科学与技术研究中心 哈尔滨 150001)

2) 中国科学院国际材料物理中心 沈阳 110015)

(2005 年 4 月 27 日收到, 2005 年 6 月 24 日收到修改稿)

研究了 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{MoO}_6$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 系列多晶样品的磁学和输运性质. 室温 X 射线衍射谱图的精修结果显示 Al^{3+} 掺杂没有改变样品的晶格结构, 但提高了 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 晶格的阳离子有序度. 5K 时样品的磁化曲线说明平均单位分子饱和磁矩随着 Al 含量的增加而下降, 但平均单位 Fe 离子磁矩却逐渐提高. 磁化曲线的拟合结果显示样品内反铁磁相互作用对饱和磁矩的贡献随着 Al 含量的增加而下降, 说明一定量的 Fe 离子被 Al 替代后, 抑制了样品内 Fe—O—Fe 反相边界的形成, 从而提高了 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 晶格的阳离子有序度和平均单位 Fe 离子磁矩. 对饱和磁矩的分析表明非磁性 Al^{3+} 离子掺杂会形成无磁相互作用的 Mo—O—Al—O—Mo 区, 可以将原来较大的 Mo—O—Fe 亚铁磁区分割成许多小的区域, 并且使这些亚铁磁区间的磁耦合作用变弱, 从而提高了低场磁电阻效应. 阳离子有序度的提高使来源于自旋相关电子在反相边界处散射的高场磁电阻明显降低, 导致了样品的磁电阻在 $x = 0.15$ 时达到了最大值.

关键词: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, 掺杂, 磁结构, 磁输运性质

PACC: 7530V, 7550G, 6170T

1. 引 言

双钙钛矿 $A_2B'B''O_6$ 型氧化物 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) 室温低场磁电阻效应的发现引起了人们广泛的研究兴趣^[1]. 在 SFMO 晶格中, Fe^{3+} 离子 ($S = 5/2$) 和 Mo^{5+} 离子 ($S = 1/2$) 分别占据 B' 和 B'' 位, 形成反铁磁耦合使 SFMO 表现出亚铁磁性. 理论上其单分子饱和磁矩为 $4\mu_B$, 但是实验上所得到的值均小于 $4\mu_B$, 这是由于 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 中存在 Fe/Mo 离子的反位缺陷引起的^[2-4] (反位缺陷是指 Fe 离子占据 Mo 位而 Mo 离子占据 Fe 位). Goodenough 等认为 Fe/Mo 的无序占位会产生反相边界^[5] (anti-phase boundary), 通过穆斯堡尔和透射电子显微镜 (TEM) 等手段已经观察到了反相边界的存在^[6-8]. Tomioka

等^[9]认为 SFMO 单晶中的高场磁电阻效应就来源于自旋相关电子在反位缺陷处的散射. 同时 García-Hernández 以及 Yuan 等认为样品内部的磁结构以及晶界状态都对 SFMO 磁输运性质有很大影响^[10,11], 因此可以利用改变晶粒尺寸或掺杂等方法来改善材料的磁电阻. 目前对 SFMO 的掺杂研究主要集中在 Sr 位和 Mo 位^[10,12,13], 而对 Fe 位掺杂研究的不多. 最近 Rao 等研究了在 Fe 位掺杂 Mn, Cr, V 等离子对 SFMO 磁学和输运性质的影响^[14-16], 发现 Cr, V 的掺杂降低了 SFMO 的阳离子有序, 而 Mn 的掺杂提高了阳离子有序, 但是这些离子的掺杂都降低了 SFMO 的磁电阻效应. 本文通过非磁性 Al^{3+} 离子对 Fe^{3+} 离子的替代, 改变材料内部的磁有序区域的尺寸和分布, 研究 SFMO 中 Fe 位非磁性离子的掺杂对样品磁输运性质的影响.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10304004) 和哈尔滨工业大学校基金 (批准号: HIT.2002.46) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: suiyu@hit.edu.cn

2. 实验过程

多晶 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.30$) 系列样品是利用传统的固相反应法合成的,如文献 [17] 所述.系列样品的室温 X 射线衍射谱(XRD)是利用英国 Bede 公司生产的 D¹ 型 X 射线衍射仪测得的,采用的是 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线;利用 Fullprof 程序对 XRD 谱峰进行了 Rietveld 法精修 [18,19].样品磁学和输运性质的测量是利用美国 Quantum Design 公司生产的物理性质测量系统 (PPMS) 完成的,其中电阻率的测量采用了标准的四探针法.

3. 结果和讨论

根据 Chmaissem 等利用四角 $I4/m$ 空间群对 SFMO 的中子衍射谱图精修得到的结果 [20],我们利用四角 $I4/m$ 空间群对所有样品的室温 XRD 进行了精修.图 1 给出了 $x = 0.15$ 样品的室温 XRD 谱图,同时给出了利用 Rietveld 法精修所得到的计算曲线、实验数值与计算数值的差值以及衍射峰的位置.精修因子 R_p 和 R_{wp} 分别是 8.5% 和 9.7%.精修结果显示 Al 的掺杂既没有改变 SFMO 的晶体结构,也没有引入杂相,但是 Al 掺杂后样品的阳离子有序度明显提高.利用 HITACHI S-4700 场发射扫描电子显微镜观察了 Al 掺杂前后样品的形貌变化以及 Al 元素的分布情况,结果显示掺杂前后样品的晶粒尺寸都处于 $0.5\text{--}1\mu\text{m}$ 之间,而且 Al 元素也基本上均匀地分布于整个晶粒内,并没有在晶界上出现局部偏析 [17].这说明 Al 的掺杂是基本上均匀地替代 SFMO 晶粒内部的 Fe 离子,包括阳离子有序的亚铁磁区和无序的反位缺陷处.

通常利用 $p = 100\% \times [B^{\text{c}}(\text{Fe}, \text{Al})] / [B^{\text{c}}(\text{Fe}, \text{Al}) + B^{\text{a}}(\text{Fe}, \text{Al})]$ 来计算 SFMO 晶格阳离子分布的无序度 [9].图 2 给出了从室温 XRD 的精修中计算得到的阳离子无序度 p 以及通常用于表示阳离子有序程度的超晶格衍射峰强度比 $I(101) / [I(200) + I(112)]$ 与 x 的关系,显然阳离子有序度 $(1-p)$ 与 $I(101) / [I(200) + I(112)]$ 是一致的.随着 Al 含量从 0 增加到 30%, p 从 11.5% 下降到 8%,这说明 Al 的掺杂提高了 SFMO 晶格的阳离子有序度.

图 3 是 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{MoO}_6$ 系列样品在 5K 时的平

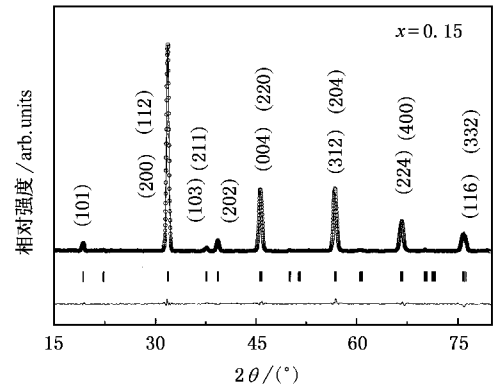


图 1 $x = 0.15$ 样品的室温 XRD 谱图以及精修所得的计算曲线

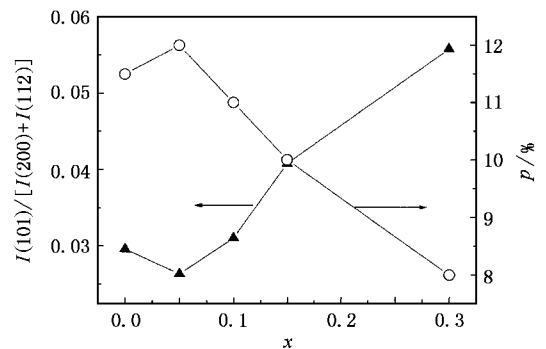


图 2 阳离子无序度以及 $I(101) / [I(200) + I(112)]$ 随 x 的变化关系

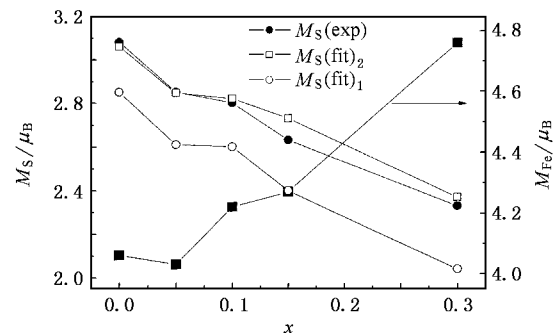


图 3 左轴是 5K 时平均单分子饱和磁矩 $M_s(\text{exp})$ 随 x 的变化关系及其拟合曲线 $M_s(\text{fit}_1)$ 和 $M_s(\text{fit}_2)$, 右轴是平均单位 Fe 离子磁矩 M_{Fe} 随 x 的变化关系

均单分子饱和磁矩 (M_s) 随 Al 含量 x 的变化关系. SFMO 的饱和磁矩为 $3.08\mu_B$, 与文献 [1] 报道的 $3.10\mu_B$ 很接近 (阳离子有序度为 87%), 但是显然小于理论上的 $4\mu_B$, 这说明制备的样品存在许多的 Fe/Mo 反位缺陷 [1]. 样品的饱和磁矩 M_s 随着 Al 掺杂的增多而单调下降, 显然是利用非磁性的 Al^{3+} 离子替

代磁性 Fe^{3+} 离子的结果. 由于 SFMO 中 Mo^{5+} 离子 ($1\mu_B$) 和 Fe^{3+} 离子 ($5\mu_B$) 反铁磁耦合, 所以 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{MoO}_6$ 中平均单位 Fe 离子磁矩 (M_{Fe}) 近似满足 $M_{\text{Fe}} = (M_S + 1)(1 - x)$. 如图 3 中右轴所示, M_{Fe} 随着 Al 含量的增加而增加, 掺杂 30% Al 后, 样品的 M_{Fe} 更接近 Fe^{3+} 离子磁矩的理论值 $5\mu_B$. 这说明 Al^{3+} 的掺杂不仅仅是简单地替代了一定的 Fe^{3+} 离子, 而且对 SFMO 内部的磁相互作用产生了明显的影响.

如果在 SFMO 晶体中存在 Fe/Mo 离子的无序排列, 就会形成 Fe—O—Fe 和 Mo—O—Mo 的反相边界^[5]. 在 Fe—O—Fe 中 Fe^{3+} 离子之间通过超交换作用形成反铁磁耦合, 但在 Mo—O—Mo 中 Mo^{5+} 离子之间却存在两种可能的情况. 第一种情况, Mo 离子之间磁矩平行排列, 形成铁磁性耦合^[21]. 此时 SFMO 的饱和磁矩可以表示为: $M_S = (4 - 10p)\mu_B$, 其中 p 是阳离子无序度. 当部分 Fe 离子均匀地被 Al 离子替代后, $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{MoO}_6$ 的饱和磁矩可表示为: $M_S = [(4 - 10p) - x(5 - 10p)]\mu_B$, 其中 $(5 - 10p)$ 是掺杂的 Al 对 SFMO 总磁矩的影响. 很明显, 如图 3 所示(空心圆), 这个模型与实验数据并不一致.

第二种情况是两个相邻的 Mo 离子之间没有磁相互作用, 因为 SrMoO_4 和 SrFeO_3 分别是顺磁和反铁磁的^[3]. 此时 SFMO 的饱和磁矩可以表示为: $M_S = (4 - 8p)\mu_B$. 这个关系式与利用 Monte Carlo 模拟得到的结果^[22]以及 Balcells 等人的实验结果相一致^[2]. 同样, 当 Al 离子均匀替代部分 Fe 离子后, Mo—O—Al—O—Mo 之间仍然没有磁相互作用, $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{MoO}_6$ 的饱和磁矩可以表示为: $M_S = [(4 - 8p) - x(4 - 9p)]\mu_B$, 这里 $(4 - 9p)$ 仍然是掺杂的 Al 对 SFMO 饱和磁矩的影响. 从图 3 可以看出(空心方框)这个模型与实验数据符合得非常好. 这说明掺杂的 Al 将会在 SFMO 中形成一定的无磁相互作用的 Mo—O—Al—O—Mo 区, 可以将阳离子有序的 Fe—O—Mo 亚铁磁区分割为许多更小的亚铁磁区, 同时它们之间的磁耦合作用也会比原来减弱.

图 4 给出了 5K 时 $x = 0.15$ 样品归一化的磁化曲线, 其他样品的磁化曲线与此类似. 显然样品在 1T 以下的低场下磁矩就基本上达到了饱和. 由于 SFMO 中存在阳离子有序的 Fe—O—Mo 亚铁磁相互作用和反位缺陷引起的 Fe—O—Fe 反铁磁相互作用, 以及没有磁相互作用 Mo—O—Mo 和 Mo—O—Al—O—Mo, 所以样品的饱和磁矩应该来源于这几

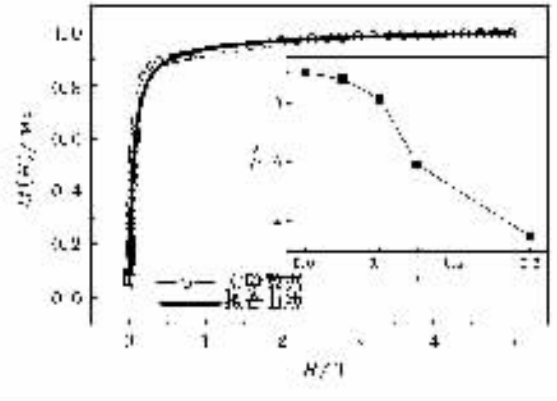


图 4 5K 时 $x = 0.15$ 样品归一化的磁化实验曲线及其拟合曲线, 插图是拟合参数 α 随 x 的变化关系

方面共同的贡献. 我们利用 $M(H)/M_S = (1 - \alpha) [1 - \exp(-H/H_S)] + \alpha \tanh(BH/T)$ 对所有样品的磁化曲线进行了拟合, 其中前一项表征的是亚铁磁相互作用对整个饱和磁矩的贡献而后一项则反映了其他部分对饱和磁矩的贡献, H_S 和 M_S 分别是饱和磁场和饱和磁矩, B 是调节因子^[23]. 由图 4 可以看出, 拟合曲线与实验数据符合得非常好. 图 4 的插图是 α 随 Al 含量的变化关系. 显然随着 Al 含量的增加逐渐下降. 虽然非磁性 Al 离子的掺杂会产生许多没有磁相互作用的 Mo^{5+} 离子, 但是这些 Mo^{5+} 离子对饱和磁矩的贡献很小, 远低于 Fe—O—Fe 反铁磁相互作用对饱和磁矩的贡献. 因此 α 的下降说明 Fe—O—Fe 反铁磁区在样品内所占的比例下降. 一定量的 Fe 离子被 Al 替代后就减少了 Fe 离子之间形成反铁磁耦合的机会. 随着掺杂量的增加, Fe—O—Fe 的形成受到抑制, 反铁磁耦合的 Fe^{3+} 离子变少, 从而提高了阳离子的有序度和平均单位 Fe 离子的磁矩. 这与前面根据通过结构精修和饱和磁矩计算得到的结果相一致.

对所有样品在 5T 磁场下的磁矩随温度的变化关系进行了拟合, 发现低温时样品的磁化强度与 $T^{3/2}$ 成正比, 如图 5 所示. 即在低温下样品均遵循布洛赫 $T^{3/2}$ 定律: $M(T) = M(0) [1 - AT^{3/2}]$, 其中 $A = b \times (\kappa_B/J)^{3/2}$, b 是常数, J 表示交换积分. 从图 5 插图可以看出, 随着 Al 掺杂量的增多 A 逐渐变大, 说明 J 逐渐变小, 也就是说随着 Al 的掺杂导致材料内部的磁耦合作用逐渐变弱, 这与我们前面讨论的无磁相互作用的 Mo—O—Al—O—Mo 可以将 Fe—O—Mo 亚铁磁区分割为多个小亚铁磁区而使磁耦合作用变弱的结论相一致.

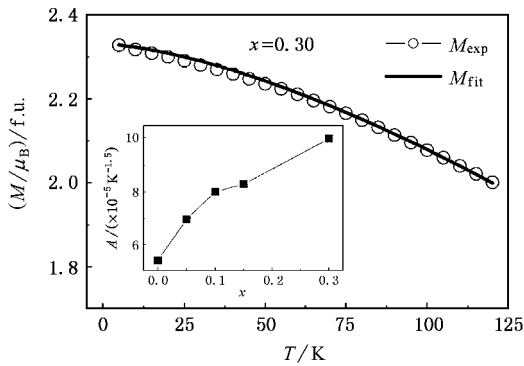


图5 $x=0.30$ 样品在 5T 磁场下的磁矩随温度的变化 M_{exp} 及其拟合曲线 M_{fit} 插图是拟合参数 A 随 x 的变化

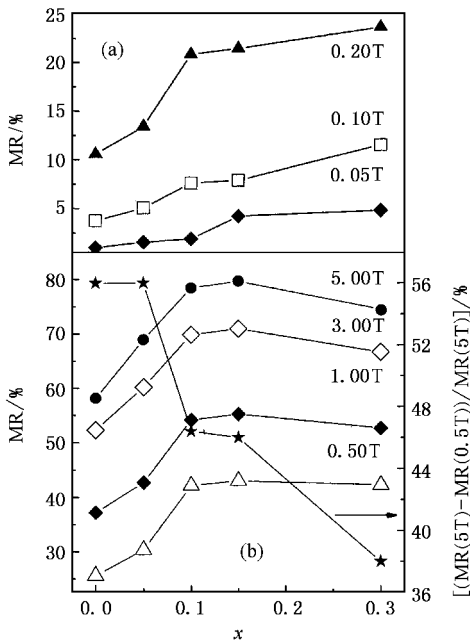


图6 5K 时磁电阻随 x 的变化关系

图6是样品 5K 时的磁电阻随掺杂量 x 的变化关系. 磁电阻的定义是: $\text{MR}(T, H) = 100\% \times [\rho(T, 0) - \rho(T, H)] / \rho(T, H)$ 其中 $\rho(T, 0)$ 和 $\rho(T, H)$ 分别是零磁场和磁场为 H 时的电阻率. 显然 Al 的掺

杂提高了 SFMO 的磁电阻, 尤其是在低于 0.2T 的低磁场下. 但在高于 0.5T 的磁场中, 如图 6(b) 所示, 磁电阻随着 x 的增加而增加, 但是在 x 大于 0.15 后磁电阻有稍许的下降. 显然磁电阻在 $x=0.15$ 时达到了最大值. 这是因为高场部分的磁电阻随掺杂逐渐减弱的缘故. 如图 5(b) 右轴所示, 高场部分磁电阻在总磁电阻中的比例(定义为 $[\text{MR}(5\text{T}) - \text{MR}(0.5\text{T})] / \text{MR}(5\text{T})$) 随着 Al 含量的增加而下降.

$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{MoO}_6$ 系列样品归一化的低场磁电阻与归一化的饱和磁矩的平方在 5—300K 的温区里具有很好的比例关系^[17], 说明 Al 掺杂系列样品的低场磁电阻效应来源于自旋相关散射^[11]. 通过前面样品磁性的分析, 非磁性 Al 离子的掺杂将会形成无磁相互作用的 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Mo}$, 这会成为自旋相关散射的势垒; 同时在阳离子有序区, 大的 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Mo}$ 亚铁磁区会被它分割为许多更小的区域, 这些小的亚铁磁区之间的磁相互作用变弱, 对外磁场更敏感, 从而提高了样品的低场磁电阻效应.

另一方面, 随着 Al 含量的增加, 阳离子的有序度增加, Fe/Mo 的反位缺陷减少, 同时反相边界内的磁相互作用也会被削弱. 因此来源于 Fe/Mo 无序的高场磁电阻^[9] 随着 Al 含量的增加而逐渐下降. Al 的掺杂显著地提高了低场磁电阻效应, 同时降低了高场磁电阻, 从而使样品的磁电阻在 $x=0.15$ 时达到了最大值.

4. 结 论

总之, SFMO 中 Fe 位非磁性 Al^{3+} 离子的掺杂会产生许多无磁相互作用的 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Mo}$, 可以将亚铁磁区域分割成许多更小的区域, 从而显著地提高了低场磁电阻效应. 同时 Al 的掺杂会抑制反铁磁 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 的形成, 提高了阳离子的有序度, 因此提高了平均单位 Fe 离子的磁矩并降低了高场磁电阻.

- [1] Kobayashi K I, Kimura T, Sawada H, Terakura K, Tokura Y 1998 *Nature* (London) **395** 677
- [2] Balcells L, Navarro J, Bibes M, Roig A, Martine B, Fontcuberta J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 781
- [3] Sakuma H, Taniyama T, Kitamoto Y, Yamazaki Y 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 2816

- [4] Wang J H, Yu Z, Liu G Q, Du Y W 2004 *Chin. Phys.* **13** 90
- [5] Goodenough J B, Dass R I 2000 *Int. J. Inorg. Mater.* **2** 3
- [6] Lindén J, Karppinen M, Shimada T, Yasukawa Y, Yamauchi H 2003 *Phys. Rev. B* **68** 174415
- [7] Navarro J, Balcells L, Sandiumenge F, Bibes M, Roig A, Martínez B, Fontcuberta J 2001 *J. Phys. Condens. Matter* **13** 8481

- [8] Fang T T 2005 *Phys. Rev. B* **71** 064401
- [9] Tomioka Y, Okuda T, Okimoto Y, Kumai R, Kobayashi K I, Tokura Y 2000 *Phys. Rev. B* **61** 422
- [10] García-Hernández M, Martínez J L, Martínez-Lope M J, Casais M T, Alonso J A 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2443
- [11] Yuan C L, Wang S G, Song W H, Yu T, Dai J M, Ye S L, Sun Y P 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3853
- [12] Yu R C, Zhao P, Li Y F, Liu Z X, Liu J, Jin C Q 2004 *Phys. Rev. B* **69** 214405
- [13] Wang J H, Zhu H, Han H M, Ni G, Zhong W, Du Y W 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 540 (in Chinese) [王锦辉、朱浩、韩红梅、倪刚、钟伟、都有为 2001 物理学报 **50** 540]
- [14] Feng X M, Rao G H, Liu G Y, Yang H F, Liu W F, Ouyang Z W, Yang L T, Liu Z X, Yu R C, Jin C Q, Liang J K 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 12503
- [15] Feng X M, Rao G H, Liu G Y, Yang H F, Liu W F, Ouyang Z W, Liang J K 2004 *Phys. B* **344** 21
- [16] Zhang Q, Rao G H, Feng X M, Liu G Y, Xiao Y G, Zhang Y, Liang J K 2005 *Solid State Commun.* **133** 223
- [17] Sui Y, Wang X J, Qian Z N, Cheng J G, Liu Z G, Miao J P, Li Y, Su W H, Ong C K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 269
- [18] Rietveld H M 1967 *Acta Crystallogr.* **22** 151
- [19] Wiles D B, Young R A 1981 *J. Appl. Cryst.* **14** 149
- [20] Chmaissem O, Kurk R, Dabrowski B, Brown D E, Xiong X, Kolesnik S, Jorgensen J D, Kimball C W 2000 *Phys. Rev. B* **62** 14197
- [21] Douvalis A P, Venkatesan M, Coey J M D, Grafoute M, Greneche J M, Suryanarayanan R 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 12611
- [22] Ogale A S, Ogale S B, Ramesh R, Venkatesan T 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 537
- [23] Rubinstein M, Harris V G, Dass B N, Koon N C 1994 *Phys. Rev. B* **50** 12550

Influence of doping Al at Fe site on the magnetic structure and magnetotransport properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ *

Wang Xian-Jie¹⁾ Sui Yu¹⁾ Qian Zheng-Nan¹⁾ Liu Zhi-Guo¹⁾ Miao Ji-Peng¹⁾ Huang Xi-Qiang¹⁾
 Lü Zhe¹⁾ Zhu Rui-Bin¹⁾ Cheng Jin-Guang¹⁾ Su Wen-Hui^{1)†}

¹⁾ Center for Condensed Matter Science and Technology (CCMST), Department of Applied Physics, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China)

²⁾ International Center for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China)

(Received 27 April 2005; revised manuscript received 24 June 2005)

Abstract

Double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ with Al doping at Fe site up to 30% were prepared by traditional solid-state reaction. The degree of the cation ordering of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ increases with Al doping obviously as shown by the refinement of room-temperature X-ray diffraction. The saturated magnetic moment per formula unit of these compounds decreases gradually with increasing Al concentration, but the magnetic moment per Fe ion increases markedly, which is consistent with the improvement of cation ordering. Basing on the analysis of magnetic structure with Al doping, doping of Al will lead to the formation of non-magnetic coupled Mo—O—Al—O—Mo chains, which can divide the large Mo—O—Fe ferrimagnetic region into smaller patches and enhance the low field magnetoresistance. The formation of Fe—O—Fe antiphase boundaries are suppressed by the doping Al due to the improvement of the cation ordering, and the high field magnetoresistance that roots in spin-dependent scattering at the antiphase boundaries is reduced. Therefore, the total magnetoresistance reaches a maximum value at $x = 0.15$.

Keywords: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, doping, magnetic structure, magnetotransport

PACC: 7530V, 7550G, 6170T

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10304004) and the Scientific Research Foundation of Harbin Institute of Technology (Grant No. HIT.2002.46)

† Corresponding author. E-mail: suiyu@hit.edu.cn