

$\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 体系中的电荷有序和相分离

王 强[†]

(陕西教育学院数理工程系, 西安 710061)

(2009 年 11 月 5 日收到; 2010 年 3 月 7 日收到修改稿)

利用固相反应法制备了 $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 系列多晶样品. 研究了 Co 掺杂对 $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 电荷有序的影响. 结果表明, Co 掺杂导致电荷有序相逐渐融化、铁磁相互作用的增强; 当 $x \geq 0.08$ 时, 电荷有序转变峰完全消失, 但残留的反铁磁电荷有序相总是存在. 相分离即反铁磁电荷有序和铁磁相共存对体系在低温下的性质具有重要作用. 此外, 发现 Co 比 Cr 更有效地破坏 $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的电荷有序, 这不同于稀土锰氧化物.

关键词: 钙钛矿锰氧化物, 电荷有序, 团簇玻璃, 相分离

PACC: 7470V, 7530H, 7550L, 6480

1. 引 言

钙钛矿混价锰氧化物 $T_{1-x}D_x\text{MnO}_3$ (T 为 La, Pr, Bi 等, D 为 Ca, Sr, Ba) 是一种典型的强关联材料体系, 该体系中的电子、自旋、轨道与晶格之间存在强烈的相互作用, 并因此导致了一系列奇特的物理现象^[1], 如超大磁电阻效应、绝缘体—金属转变、电荷有序和相分离等. 这些物理现象的发现极大地丰富了凝聚态物理的内涵, 同时锰氧化物在磁传感器、磁随机存储器、自旋晶体管等自旋电子学领域具有很好的应用前景, 从而备受人们的关注.

尽管人们对该体系的结构、磁性、电输运性质等的变化规律已经有了比较深入的研究, 但是锰氧化物体系还有很多深层次的物理问题有待解决, 如电荷有序相产生的物理机理问题. 电荷有序是实空间中 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子的周期排列, 电荷有序相变通常与磁化强度的峰值、电阻的突变、比热和声速等的急剧变化相联系^[2-4]. 以往对电荷有序的研究主要集中于诸如 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 等稀土锰氧化物, 对铋基锰氧化物 $\text{Bi}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_x\text{MnO}_3$ 的研究相对较少. 与稀土锰氧化物比较, 铋基锰氧化物电荷有序转变温度普遍很高, 最高达 600 K^[5]. 相应地, 破坏这些电荷有序相所需要的磁场也很高. 例如, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的电荷有序相变温度为 $T_{\text{CO}} = 325$ K, 破坏其电荷有序相需要高达 560 kOe (1 Oe = 79.5775

A/m) 的磁场^[6]. 在稀土锰氧化物中, 单电子带宽 W 和电荷有序温度 T_{CO} 可由 A 位平均离子半径调控, A 位平均离子半径越大, 单电子带宽 W 越大, 这样会促进 e_g 电子的传导, 从而降低电荷有序相变温度. 这一简单的规律对于稀土锰氧化物普遍适用, 而对铋基锰氧化物却不成立. 这是由于 Bi^{3+} 存在高度极化的 $6s^2$ 孤对电子, 它能引起的晶格畸变, 这样就抑制了 e_g 电子的传导, 促成反铁磁电荷有序相的形成^[7].

实验研究发现, 在 Mn 位用其他过渡金属离子 (如 Cr, Co, Ni 等) 掺杂是破坏电荷有序的有效方法^[8, 9]. Co 离子与 Mn 离子半径相近, 而且 Co 离子具有三种不同的价态和自旋态. 具有不同价态和自旋态的 Co 离子对 Mn 的替代, 可能会带来很多奇特的物理现象, 能为探索电荷有序态稳定化的机理积累更多的实验数据. 本文研究了 $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 系列样品的磁化强度、电阻与温度的关系等. 结果表明, Co 掺杂能抑制电荷有序、增强铁磁相互作用. 与以前报道的结果相比较, 发现 Co 比 Cr 更有效压制 $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的电荷有序转变, 这与稀土锰氧化物不同.

2. 实验方法

系列多晶样品 $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.015, 0.03, 0.05, 0.08, 0.12, 0.16$) 采用常规的固

[†] E-mail: qwangxj@yahoo.com.cn

相反应法制备. 按化学计量配比将高纯度的 Bi_2O_3 , CaCO_3 , MnO_2 , Co_2O_3 充分研磨使其混合均匀. 然后在 800°C , 900°C 温度下煅烧 24 h; 煅烧后经过研磨并压片, 最后在 1000°C 下煅烧 12 h, 随炉冷却至室温, 即得所需样品.

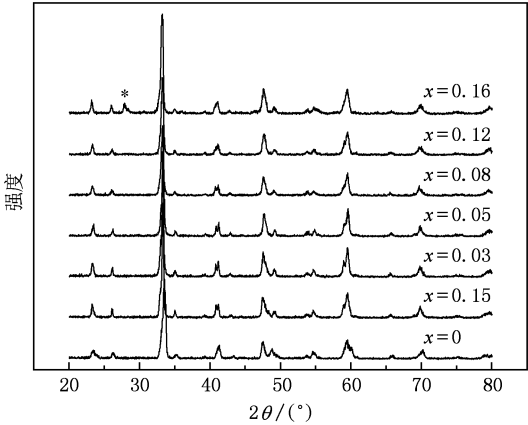


图 1 室温下 $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.16$) 的 X 射线衍射谱 (* 表示杂相)

用 MXP18AHF 型转靶 X 射线衍射仪在室温下测得样品的 X 射线衍射谱, 结果如图 1 所示. 当 $x \leq 0.12$ 时, 能得到单相正交结构的样品; 而当 $x = 0.16$ 时, X 射线衍射谱出现了额外杂峰(用 * 标出), 这

与文献[10]报道的结果相同. 使用 MPMS-5 型超量子磁强计(SQUID)测量样品的磁性. 电阻采用标准的四引线法在 Quantum Design 公司的 PPMS-9 系统上测量.

3. 结果与讨论

3.1. 磁性质

在 1 kOe 磁场下升温时测量了样品的 M_{FC} 和 M_{ZFC} 磁化曲线(图 2). 从图 2 可以看到, 对于 $x = 0$ 的样品, 磁化曲线在 $T_{\text{CO}} = 325\text{ K}$ 出现一个尖峰. Bao 等人^[11]根据中子散射的结果将该峰解释为电荷有序相变. T_{CO} 以上的温区, 磁化率满足 Curie-Weiss 定律 $\chi = C/(T - \theta_p)$, 其中 $\theta_p = 147.25\text{ K} > 0$, 说明存在短程铁磁(FM)关联. 一般认为这一短程关联来自 e_g 电子在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间跳跃产生的双交换相互作用^[12]. 在电荷有序相载流子跳跃不再发生, 因而 FM 关联被抑制, 并为反铁磁(AFM)关联替代. 当温度降至 $T_N = 130\text{ K}$, 磁化曲线再次出现峰值, 它是长程 AFM 序的标志^[12].

随着 Co 掺杂量的增加, 电荷有序转变峰变弱

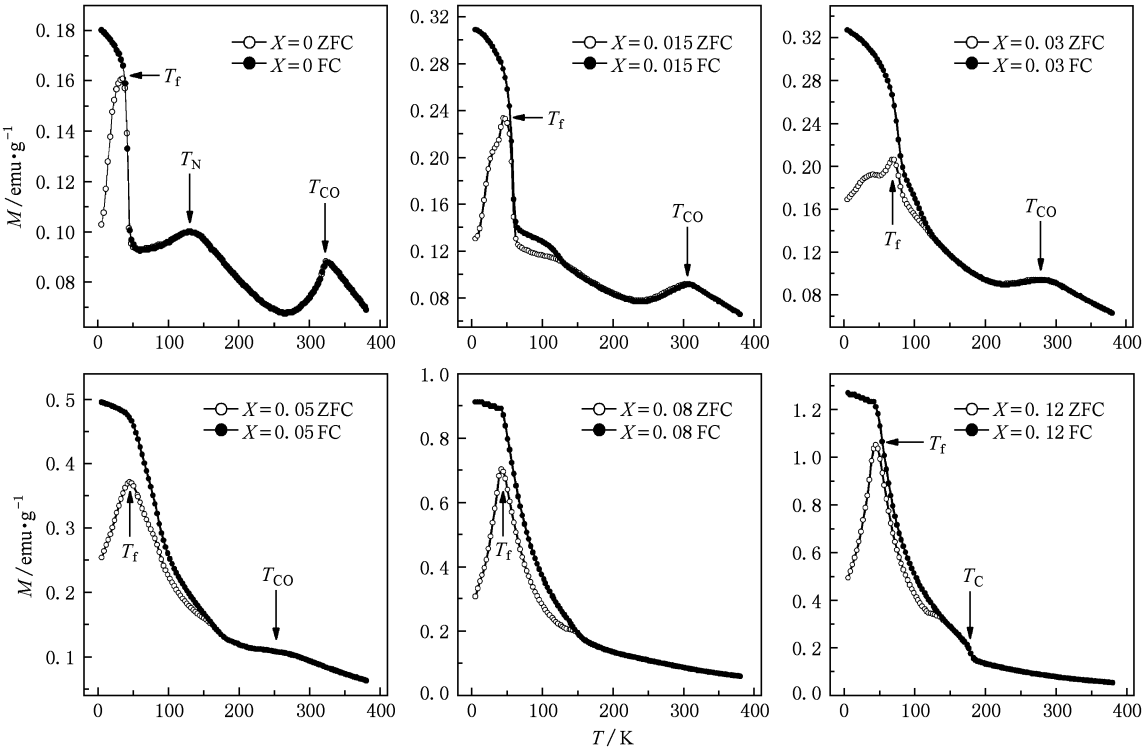


图 2 在 1 kOe 磁场下样品 $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 的直流磁化强度 M_{FC} 和 M_{ZFC} 随温度 T 的变化关系

并向低温移动,说明 Co 掺杂抑制了电荷有序相变;对于 $x \geq 0.08$ 的样品,电荷有序转变峰完全消失. Co 掺杂对 AFM 相变的影响更为突出,当 $x = 0.015$ 时,AFM 相变仅表现为一个平台. 当 $x \geq 0.03$ 时,通过磁化曲线已经无法探测到 AFM 相变相关的结构,表明 Co 掺杂破坏了长程 AFM 序. 在锰氧化物中较强的 AFM 相互作用有利于电荷有序相的形成,同样反过来逐渐变弱的 AFM 相互作用能导致了电荷有序转变峰的消失.

我们再来看低温磁性随 Co 掺杂量的演变. 对于母体样品,当温度降至 40 K 附近, M_{FC} 和 M_{ZFC} 曲线均陡然上升,这可能是出现短程 FM 关联的结果. M_{ZFC} 曲线在 T_f ($T_f \sim 35$ K) 存在一个显著尖峰,通常称 T_f 为自旋冻结温度. 在 T_f 温度以下,磁矩开始集体冻结. M_{FC} 和 M_{ZFC} 曲线在 T_f 处出现分岔现象,这是自旋玻璃 (spin glass, SG) 或团簇玻璃 (cluster glass, CG) 的特征^[13]. 对典型的自旋玻璃,在 T_f 以下 M_{FC} 曲线不随温度变化^[14],而这里在 T_f 以下 M_{FC} 还在继续增加,并不显示一个平台,所以这里的玻璃转变其实是团簇玻璃转变,且发生 FM 性关联的温度与玻璃转变温度相近. 另外, M_{FC} 和 M_{ZFC} 曲线在 $T_f \leq T \leq T_N$ 范围相重合,说明在 T_N 以下为纯的 AFM 相变. 这与以前的研究结果一致^[15]. 随着掺杂量的增加, M_{FC} 和 M_{ZFC} 曲线在较高的温度出现分岔现象,分岔温度 T_d 表明 FM 团簇中 FM 有序的开始. 这时候的 AFM 不再是单纯的,其中存在 FM 性团簇^[16]. 低温下 M_{FC} 曲线的磁化强度值随掺杂量的增加而增大,说明 FM 相互作用的增强. 对于样品 $x = 0.12$,已经有 FM 转变的迹象,而且这个转变温度 ($T_C = 180$ K) 比玻璃转变温度高许多,具有再入型自旋玻璃 (Reentrant spin glass) 行为^[17].

为了更深入地理解 Co 掺杂对磁性的影响,我们将 M_{FC} 数据画成 $1/\chi - T$ 关系曲线,并根据 Curie-Weiss 定律 ($\chi = C/(T - \theta_p)$) 在 $T < T_{\text{Co}}$ 和 $T > T_{\text{Co}}$ 范围内对实验数据进行拟合,其中 C 是居里常数, θ_p 为 Curie-Weiss 温度. 两温区拟合得到的 Curie-Weiss 温度分别记为 θ_{PL} , θ_{PH} , 结果如图 3 所示. 所有样品的 θ_{PH} 均为正值,这是由于高温 PM 相中 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 或 Co^{3+} 与 Co^{4+} 之间存在 FM 双交换相互作用^[12, 13, 18]. 系列样品的 θ_{PL} 值的正负依赖于 x : 当 $0 \leq x \leq 0.03$ 时, θ_{PL} 值为负,说明 AFM 相互作用占优势, θ_{PL} 的值随 x 的增加而增大反映了 AFM 相互作用的减弱; 当 $0.05 \leq x \leq 0.12$ 时, θ_{PL} 为正值,说明

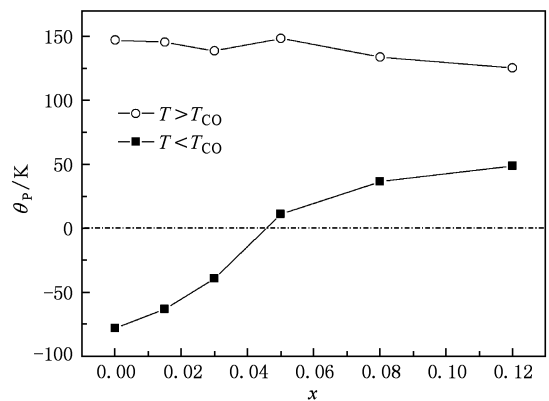


图 3 Curie-Weiss 温度 θ_p 值与 Co 含量 x 的关系

AFM 相互作用被 FM 相互作用所取代, θ_{PL} 随 x 的增加而增大反映了 FM 相互作用的增强. 这就解释了上文关于 AFM 序演化的规律.

3.2. 电输运性质

实验研究^[10, 19]已经表明 Mn 位掺杂的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的电输运性质能用可变量跃迁 (VRH) 模型 $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$ 进行拟合. 于是我们做了所有样品的 $\ln \rho - T^{-1/4}$ 曲线, 如图 4 所示. 对于 $x = 0$, 电阻在 325 K 突然迅速增加, 标志着电荷有序相变的发生, 这与磁测量的结果相对应. 在电荷有序相变温度以下, 电阻随温度的降低迅速增大, 这是由于电荷有序相变抑制了载流子的传导. 在 AFM 相变温度以下, 电阻的突变并不十分明显. 在温度低于 80 K, 由于电阻值超出了仪器测量范围, 没有获得该温区的电阻.

随着掺杂量的增加, 电阻的突变变得越来越模糊并向低温移动, 表明 Co 掺杂抑制了电荷有序相变, 这与磁测量的结果相一致. 样品在低温下的 $\ln \rho - T^{-1/4}$ 曲线都能用 VRH 模型拟合, 表明这些样品是典型的两相甚至多相混合的不均匀态^[20], 这与样品的相分离行为即 AFM 电荷有序相和 FM 相共存相一致. 与此相反, 在较高的温度 $\ln \rho - T^{-1/4}$ 曲线随掺杂量的增加逐渐偏离 VRH 模型.

磁性测量结果已表明, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 在高温区存在短程 FM 关联, 这种 FM 关联通常用无规则分布并波动的局域化的极化子来描述^[21]. 这样载流子在这些局域化的 FM 关联之间无序跃迁, 从而 $\ln \rho - T^{-1/4}$ 曲线能用 VRH 模型拟合. 随着 Co 掺杂量的增加, 载流子能获得足够的热能穿越势垒并跃迁到最

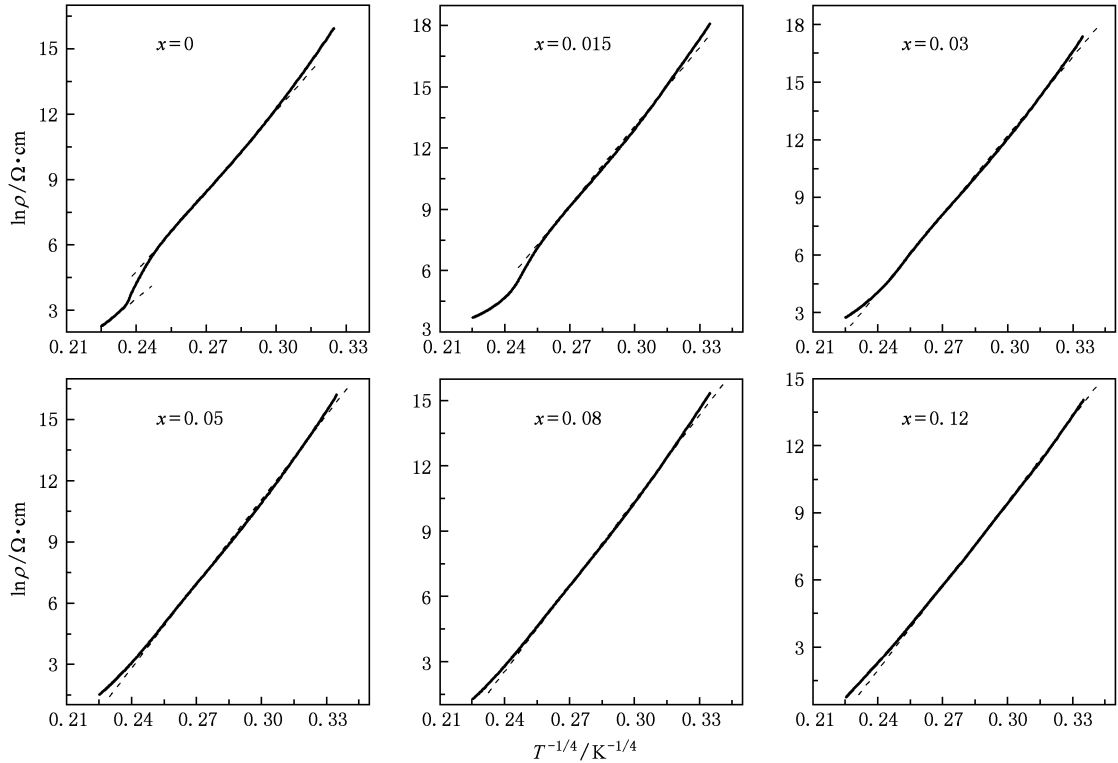


图 4 零下实验样品的 $\ln\rho-T^{-1/4}$ 曲线, 虚线是可变跃迁模型的拟合结果

近邻位, 因此 $\ln\rho-T^{-1/4}$ 曲线偏离 VRH 模型. 相反, 在较低的温度, 载流子不能穿越势垒, 从而 $\ln\rho-T^{-1/4}$ 曲线在低温区仍然满足 VRH 模型.

3.3. 铋基锰氧化物与稀土锰氧化物 Mn 位掺杂效应的比较

关于 Mn 位元素掺杂对稀土锰氧化物 $Re_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ($Re: La, Pr, Nd$ 等) 电荷有序的影响人们已经做了比较深入的研究. 对于 $Re_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, 在所有 Mn 位掺杂元素中 Cr 能最有效地破坏电荷有序; T_{CO} 随 Cr 掺杂量的增加线性降低, 每 1% 的 Cr 能使 T_{CO} 降低约 8 K; T_{CO} 越高, 完全破坏电荷有序相需要的 Cr 含量就越大^[10]. 按照这样的规律, Xiong 等^[10] 估计需要约 20% 的 Cr 才能完全抑制 $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ 的电荷有序. 最近的研究^[19] 表明 12% 的 Cr 完全破坏了 $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ 的电荷有序转变. 本文的数据则显示 8% 的 Co 完全抑制 $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ 的电荷有序转变, 说明 Co 比 Cr 能更有效压制铋基锰氧化物的电荷有序转变, 这与稀土锰氧化物不同. 其次, 对于 $Re_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, 随 Cr, Co 掺杂量的逐渐增加能迅速诱导出很强的铁磁性, 并出现金属—绝缘体转变. 例如, Barnabé 等^[22] 报道了 Cr 和 Co 最优掺杂时 $Pr_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Cr, Co$) 在 5 K 温度下每个

Mn 位的磁矩分别为 $3\mu_B, 2.5\mu_B$, 接近自旋完全平行排列的预期值 $3.5\mu_B$. 而对于铋基锰氧化物, 在 5 K 温度下 $Bi_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{0.88}M_{0.12}O_3$ ($M = Cr, Co$) ($x = 0.12$ 时磁矩最大) 的每个 Mn 位的磁矩仅为 $0.58\mu_B, 0.05\mu_B$, 远远小于 $3.5\mu_B$. 由此可见, 在 $Bi_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-x}M_xO_3$ 体系中, 反铁磁电荷有序相并没有被完全融化, 反铁磁性仍然很强, 载流子是局域化的, 而不像稀土锰氧化物 Mn 位掺杂能诱导 FM 金属基态.

4. 结 论

通过磁性和电输运性质的测量, 系统地研究了 Co 掺杂对 $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ 电荷有序的影响. 磁性测量发现, Co 掺杂导致了电荷有序相的逐渐融化, 电荷有序转变峰变弱并向低温移动, 当 $x \geq 0.08$ 时, 电荷有序转变峰完全消失. 此外, 随着 Co 掺杂量的增加, 反铁磁相互作用减弱, 铁磁相互作用增强, 体系在低温下始终出现团簇态玻璃相. 体系的电输运行为可采用 VRH 模型拟合, 证实了体系的分相行为, 即由反铁磁电荷有序相和铁磁相组成的不均匀态. 相分离对体系在低温下的性质具有重要作用.

通过铋基锰氧化物与稀土锰氧化物 Mn 位掺杂效应的比较发现,Co 比 Cr 能更有效地破坏 Bi_{0.5}Ca_{0.5}

MnO₃ 的电荷有序,这违背了稀土锰氧化物的一般规律.

[1] Salamon M B, Jaime M 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 583

[2] Li X J, Wang Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6482 (in Chinese)
[李晓娟、王 强 2009 物理学报 **58** 6482]

[3] Ramirez A P, Schiffer P, Cheong S W, Chen C H, Bao W, Palstra T T M, Gammel P L, Bishop D J, Zegarski B 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 3188

[4] Gao H P, Li B, Yu Y, Ruan K Q, Wu B M 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3853 (in Chinese) [高惠平、李 波、余 勇、阮可青、吴柏枚 2004 物理学报 **53** 3853]

[5] García-Muñoz J L, Frontera C, Respaud M, Giot M, Ritter C, Capdevila X G 2005 *Phys. Rev. B* **72** 054432

[6] Kirste A, Goiran M, Respaud M, Vanaken J, Broto J M, Rakoto H, von Ortenberg M, Frontera C, García-Muñoz J L 2003 *Phys. Rev. B* **67** 134413

[7] García-Muñoz J L, Frontera C, Aranda M A G, Llobet A, Ritter C 2001 *Phys. Rev. B* **63** 064415

[8] Machida A, Moritomo Y, Ohoyama K, Katsufuji T, Nakamura A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 064435

[9] Guo H Y, Liu N, Cai Z R, Zhang Y H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 865 (in Chinese) [郭焕银、刘 宁、蔡之让、张裕恒 2006 物理学报 **55** 865]

[10] Xiong C M, Sun J R, Li R W, Zhang S Y, Zhao T Y, Shen B G 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 1336

[11] Bao W, Axe J D, Chen C H, Cheong S W 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 543

[12] Woo H, Tyson T A, Croft M, Cheong S W, Woicik J C 2001 *Phys. Rev. B* **63** 134412

[13] Zheng G H, Sun Y P, Zhu X B, Song W H 2006 *Solid State Commun.* **137** 326

[14] Binder K, Young A P 1986 *Rev. Mod. Phys.* **58** 801

[15] Tzankov D, Kovacheva D, Krezhov K, Puźniak R, Wiśniewski A, Sváb E, Mikhov M 2005 *J. Phys. : Condens. Matter.* **17** 4319

[16] Zhao J J, Xing R, Lu Y, Haosibayar, Zhao M Y, Jin X, Zheng L, Ning W, Sun Y, Cheng Z H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2021

[17] Dho J , Kim W S, Hur N H 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 027202

[18] Yu Q Y, Zhang J C, Jia R R, Jing C, Cao S X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 453 (in Chinese) [於乾英、张金仓、贾蓉蓉、敬 超、曹世勋 2008 物理学报 **57** 453]

[19] Li X J, Wang Q 2009 *Physica B* **404** 3703

[20] Volkov N, Petrakovskii G, Patrin K, Sablina K, Eremin E, Vasiliev V, Vasiliev A, Molokeev M, Böni P, Clementyev E 2006 *Phys. Rev. B* **73** 104401

[21] Lu W J, Sun Y P, Zhu X B, Song W H, Du J J 2006 *Solid State Commun.* **138** 200

[22] Barnabé A, Maignan A, Hervieu M, Damay F, Martin C, Raveau B 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 3907

Charge order and phase separation in $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ system

Wang Qiang[†]

(Department of Mathematical and Physical Engineering, Shaanxi Institute of Education, Xi'an 710061, China)

(Received 5 November 2009; revised manuscript received 7 March 2010)

Abstract

Polycrystalline $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.12$) samples are synthesized by using the solid-state reaction. The effects of Co-doping on charge order of $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ are studied. The results show that Co doping leads to the melting of the charge order and the enhancement of the ferromagnetic correlation. For $x \geq 0.08$, the charge order transition is completely suppressed; however, there are still remaining antiferromagnetic domains inside the system. The phase separation or the coexistence of the charge order and ferromagnetic phase induced by Co-doping plays an important role in the low temperature properties for the system. Moreover, unlike in the case of rare-earth manganites, Co is more efficient to suppress charge order of $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ than Cr.

Keywords: perovskite manganites, charge ordering, cluster glasses, phase separation

PACC: 7470V, 7530H, 7550L, 6480

[†] E-mail: qwangxj@yahoo.com.cn