

La_{0.4}Ca_{0.6}MnO₃ 系统中 Mn 位 Fe 和 Cr 掺杂效应的比较性研究*

胡妮¹⁾²⁾ 刘雍¹⁾ 程莉¹⁾ 石兢¹⁾ 熊锐^{1)†}

1) (武汉大学物理科学与技术学院教育部声光材料与器件重点实验室, 武汉 430072)

2) (湖北工业大学理学院, 武汉 430068)

(2010年3月30日收到; 2010年4月28日收到修改稿)

利用固相反应法制备了 Mn 位 Fe³⁺ 和 Cr³⁺ 掺杂的系列锰氧化物 La_{0.4}Ca_{0.6}(Mn_{1-x(y)}B_{x(y)})O₃ (B = Fe³⁺ (0 ≤ x ≤ 0.1); Cr³⁺ (0 ≤ y ≤ 0.1)) 多晶样品, 研究了掺杂对样品输运性质的影响. 实验结果表明两种离子具有截然不同的掺杂效应. Fe³⁺ 掺杂对原型样品中的绝缘体输运行为以及电阻率大小没有明显影响, 表明超交换反铁磁相在系列 Fe³⁺ 掺杂样品中占主导. 而 Cr³⁺ 掺杂则大大减小了样品的电阻率, 并在掺杂浓度 0.1 时, 样品表现出金属-绝缘体相变, 同时出现庞磁电阻效应. 这说明 Mn 位的 Cr³⁺ 掺杂, 显著抑制了原型样品中的超交换反铁磁相, 并诱导了双交换作用主导的铁磁金属相. 通过分析比较, 我们认为这两种截然不同的掺杂效应是由于掺杂离子 e_g 电子轨道填充度的不同引起的.

关键词: 锰氧化物, 反铁磁, 磁电阻效应

PACS: 75.47.Lx, 75.50.Ee, 75.47.Gk

1. 引言

庞磁电阻锰氧化物 R_{1-x}A_xMnO₃ (R 是稀土金属离子, A 是碱土金属离子) 中电荷有序相是强关联电子物理的一个重要概念, 这方面的研究对认识强关联电子物理以及发掘其潜在应用价值都具有重要意义^[1-5]. 电荷有序相是标准庞磁电阻效应的必要元素之一, 但是电荷有序相通常十分稳定, 使之融化形成铁磁金属相从而带来庞磁电阻效应需要很大的磁场. 这极大地阻碍了庞磁电阻锰氧化物走向应用. 通常来说, 破坏电荷有序相形成电荷有序/铁磁两相共存竞争的电子相分离态, 可以大大降低产生庞磁电阻效应所需要的磁场. 近年来, 利用 Mn 位掺杂实现有效调控锰氧化物中的电荷有序相这一课题受到了广泛的关注^[6-15], 揭示了系列十分有趣的物理现象, 如金属绝缘体一级相变^[16-19]、电子相分离态^[20-23]、超磁相变^[24,25]以及奇异的动力学行为^[26-28]等. 然而关于这些绚丽多彩的 Mn 位掺杂效

应的物理机理却是众说纷纭, 存在很大争议, 这越发凸显了 Mn 位掺杂研究的必要性和重要性.

电荷有序锰氧化物中 Mn 位掺杂一般可以带来三个直接的效应: 1) 拓扑缺陷, 此效应通常会对电荷有序相产生破坏^[7,25]; 2) 调节 e_g 电子浓度^[29]; 3) 如果是磁性离子掺杂, 那么将会直接参与 Mn 离子之间的磁交换作用, 从而破坏电荷有序相^[15-17]. 对于前两点, 已有研究给出清晰的解释. 然而对于第三种机理, 特别是关于掺杂离子是 Cr³⁺/Fe³⁺ 的对比研究却鲜见报道. Cr³⁺/Fe³⁺ 在化合物中通常都以稳定的三价存在, 并且两种掺杂离子与磁性过渡金属离子之间通常存在着反铁磁性关联作用^[30-33]. 唯一不同的是 Cr³⁺ 离子存在 e_g 电子空轨道, 这对产生电子跃迁具有积极作用, 而 Fe³⁺ 离子的 e_g 电子轨道则是满填充的, 不利于系统内的电子跃迁. 众所周知庞磁电阻锰氧化物中 e_g 电子能否跃迁是产生双交换铁磁相的决定因素. 因此对比研究这两种离子的掺杂效应, 有利于更加充分地理解 Mn 位掺杂效应的物理机理.

* 国家自然科学基金 (批证号: 10974148 和 10534030) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xiongrui@whu.edu.cn

我们注意到,先前的相关研究主要关注于电子浓度 $z=0.5$ 附近区域的电荷有序相的稳定性,而这个区域正处在相图的量子临界点附近,对外界以及内在的各种扰动均十分敏感.这对清楚揭示其中的物理机理十分不利,这也有可能是目前该领域存在争论的重要原因.电子掺杂型锰氧化物 $\text{La}_{1-z}\text{Ca}_z\text{MnO}_3$ ($0.5 \leq z \leq 0.875$) 具有十分稳定的电荷有序相^[34],这为我们清晰揭示 Mn 位掺杂效应的物理机理提供了一个很好的平台.

本文中,以 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 为原型样品,我们研究了 Mn 位磁性离子 $\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ 掺杂对系统中电荷有序相的调控作用,并尝试揭示其中的物理机理.通过电输运性质测试,发现两种离子具有截然不同的掺杂效应:1) Fe^{3+} 掺杂对样品的绝缘体输运行为没有明显影响,2) 但 Cr^{3+} 掺杂则大大抑制了系统的绝缘体输运行为,并且在一定的掺杂浓度时,样品表现出金属绝缘体相变.我们将这两种截然不同的掺杂效应归因于其中 e_g 电子轨道填充度的不同引起的.

2. 材料制备和实验方法

我们利用常规固相反应法合成了两组系列多晶样品 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}(\text{Mn}_{1-x(y)}\text{B}_{x(y)})\text{O}_3$ ($x(y) = 0.02, 0.05, 0.1$; 其中 x 表示 Fe 离子掺杂量, y 表示 Cr 离子掺杂量). 按照化学计量比准确称量高纯度的 $\text{La}_2\text{O}_3, \text{CaCO}_3, \text{MnCO}_3$ 以及 Fe_2O_3 或 Cr_2O_3 充分混合研磨均匀,在空气气氛中加热到 1250°C , 保持 24 h, 自然冷却至室温取出,充分研磨后多次预烧. 将获得的粉末研磨压片,在 17 MPa 压力下制备成直径 2 cm 的薄片,然后在空气气氛中 1350°C 煅烧 24 h. 为了得到样品的结构信息,我们采用 X 射线衍射 (XRD) 仪测量样品在不同掺杂量下的晶体结构与物相. 测量是采用 Cu-K α 光源 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 室温下进行的. 为了研究掺杂对样品物性的影响,利用 Quantum Design 公司的物理性质测量系统 (PPMS), 测量了所有成分样品的电输运性质. 电输运测量采用标准四电极法,外加磁场分别为 0 T 和 5 T.

3. 结果与讨论

通过 XRD 测量来检测样品是否纯相以及 Fe^{3+}

和 Cr^{3+} 掺杂可能带来的结构变化. 图 1 给出了所有样品的 XRD 曲线,我们可以清楚地看到所有样品都具有相同的衍射峰,随着掺杂含量的增加,所有样品均没有表现出衍射峰的偏移. 说明掺杂并没有带来样品晶体结构上的明显变化,所有样品均具有正交晶体结构空间群为 $Pbnm$.

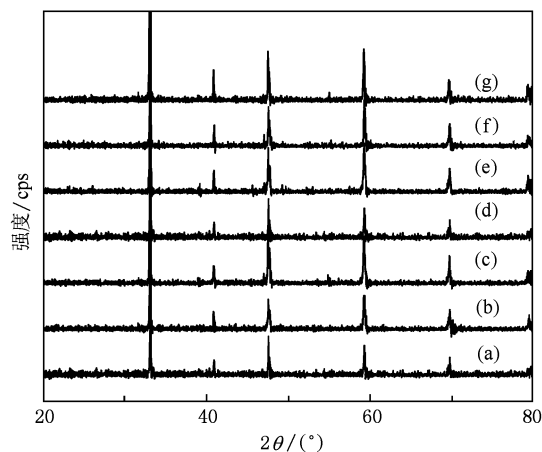


图 1 室温下所有样品的 X 射线衍射结果 (a) $x=0$; (b) $x=0.02$; (c) $x=0.05$; (d) $x=0.1$; (e) $y=0.02$; (f) $y=0.05$; (g) $y=0.1$

虽然两种相同价态磁性离子的 Mn 位掺杂对样品的晶格结构没有明显影响,但对输运行为存在明显影响. 图 2 为所有样品的电阻率与温度的关系以及相关的磁电阻效应曲线. 图 2(a) 中插图显示未掺杂样品 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ ($x=0$) 在整个温区都表现出绝缘体输运行为,并且其电阻率的值在 $H=5 \text{ T}$ 的高磁场下变化很小,说明了其中的电荷有序反铁磁相十分稳定. 这种绝缘体输运行为在 Fe^{3+} 掺杂之后没有发生任何明显的变化,并且样品的电阻率也没有发生明显的增加或者减少. 但是,适量的 Mn 位 Cr^{3+} 掺杂则大大减小了样品的电阻率,并且在掺杂量为 $y=0.05$ 时, $H=5 \text{ T}$ 的磁场可以诱导样品在 150 K 附近发生金属绝缘体相变,同时伴随着庞磁电阻效应. 进一步增加掺杂含量至 $y=0.1$, 样品在零场下就表现出了金属绝缘体相变,其中相变温度为 $T = T_{\text{MI}} = 95 \text{ K}$. 外加 $H=5 \text{ T}$ 的磁场可以进一步减小样品电阻率的大小,并且金属绝缘体相变温度向高温区明显偏移,具有一级相变的特征. 这是锰氧化物中典型的相分离体系的输运行为^[35]. 两种离子 $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 表现出明显不同的 Mn 位掺杂效应,说明掺杂离子电子结构对系统的物理性质具有十分重

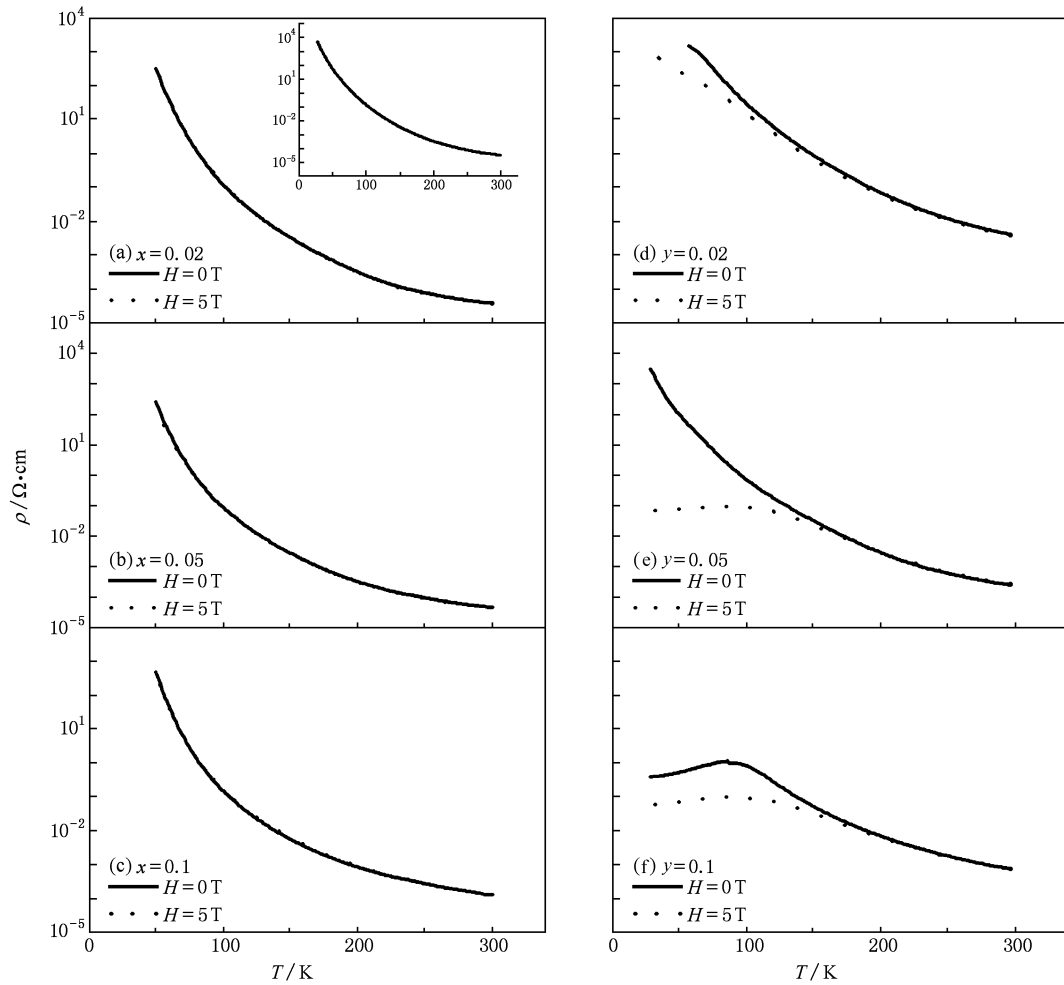


图2 不同磁场下电阻率与温度的关系($H=0,5\text{ T}$) (a) $x=0.02$ (插图为 $x=0$ 的 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ 电阻率与温度关系); (b) $x=0.05$; (c) $x=0.1$; (d) $y=0.02$; (e) $y=0.05$; (f) $y=0.1$

要的作用. 这两种离子主要的区别在于其 e_g 电子轨道的填充数, 其中 Fe^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^2$) 的 e_g 电子轨道是满填充. 而 Cr^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^0$) 则是部分填充的, 这为系统内 e_g 电子的跃迁提供了可能, 为双交换铁磁相互作用提供了可能. 因而少量的 Cr^{3+} 掺杂就能破坏电荷有序反铁磁相, 出现金属绝缘相的转变.

通常的, 电子局域化系统的电输运行为服从变程跃迁模型 $\rho = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/4}]$, 其中 T_0 和 ρ_0 是常数因子^[36], 否则服从小极化子模型 $\rho = \rho_0 T \exp(-E_0/kT)$, 其中 E_0 是小极化子的激活能, k 是 Boltzmann 常数^[37]. 通过拟合发现所有样品的输运行为并不满足小极化子模型, 而能够很好地符合变程跃迁电导模型. 图3为采用变程跃迁电导模型拟合的结果. 图3(a)所示, 对于 Fe^{3+} 掺杂的系列样品, 在低温区拟合得很好, 呈现出非常好的 $\ln\rho-T^{-1/4}$ 关

系, 表明样品在低温范围内都表现出变程跃迁的绝缘体输运行为, 样品中载流子处于强局域化状态, 这与样品处于绝缘基态相符合. 对于 Cr^{3+} 掺杂的系列样品, 在高温区也呈现出非常好的 $\ln\rho-T^{-1/4}$ 关系, 证实了样品中的电子局域化行为.

图4给出了三个不同含量的 Cr^{3+} 掺杂样品在 0 T 和 5 T 外加磁场下的磁阻率 MR (定义 $\text{MR} = 1 - \rho(H)/\rho(0)$) 与温度的关系. 从图中可以看到, $y = 0.02$ 的 Cr^{3+} 掺杂样品在 70 K 附近磁阻率达到一最大值, 约为 85%. 而对于 $y = 0.05$ 的 Cr^{3+} 掺杂样品的最大磁阻率接近 100%, 对应的温度位置在 80 K 左右, 其后随温度的降低磁阻率保持不变, 表现出明显的庞磁电阻效应. 当 Cr^{3+} 掺杂量增至 $y = 0.1$ 时, 在 100 K 附近磁阻率达到最大, 约为 90%, 随着温度的降低有所减小.

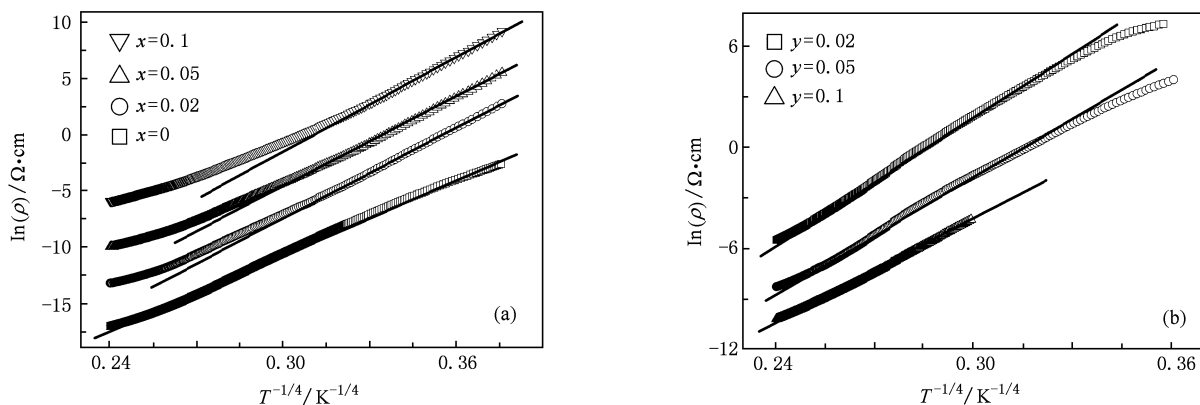


图3 不同掺杂含量系列样品在零场下电阻率同温度的关系采用变程跃迁模型拟合的结果 (a) Fe³⁺ 掺杂; (b) Cr³⁺ 掺杂

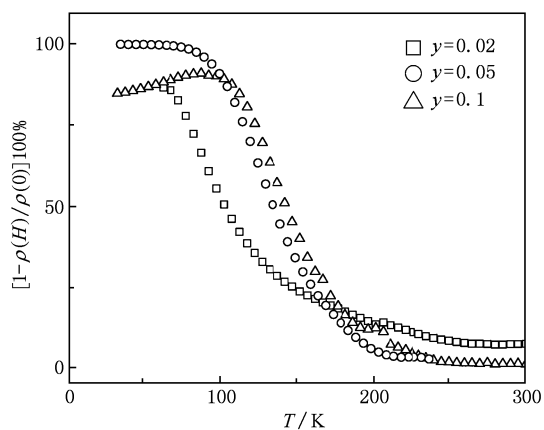


图4 三个不同含量的 Cr³⁺ 掺杂样品的庞磁电阻行为

4. 结 论

本文测量了不同外加磁场下, Mn 位 Fe³⁺/Cr³⁺ 掺杂的系列锰氧化物 La_{0.4}Ca_{0.6}(Mn_{1-x(y)}B_{x(y)})O₃ 多晶样品的电输运行行为. 通过比较发现两种离子掺杂带来的效果截然不同, Fe³⁺ 掺杂对样品的电输运性质几乎没有影响, 电阻率大小基本不变. 而 Cr³⁺ 掺杂则大大抑制了系统的绝缘体输运行为, 在掺杂浓度 y = 0.1, 样品出现零场下的金属绝缘体相变. 我们将这两种截然不同的掺杂效应归因于掺杂离子的 e_g 电子轨道填充度的不同引起的. 进一步的电输运拟合发现, Fe³⁺ 掺杂所用样品的低温绝缘相和 Cr³⁺ 掺杂样品的高温绝缘相都能很好的符合变程跃迁电导机理.

[1] Renner C, Aeppli G, Kim B G, Soh Y A, Cheong S W 2002 *Nature* **416** 518

[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] Fan J Y, Pi L, Qu Z, Tan S, Zhang B, Zhang M, Zhang Y H 2007 *Chin. Phys.* **16** 258

[4] Yu J, Zhang J C, Cao G X, Wang S P, Jing C, Cao S X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1914 (in Chinese) [俞坚、张金仓、曹桂新、王仕鹏、敬超、曹世勋 2006 物理学报 **55** 1914]

[5] Wang S P, Zhang J C, Gao G X, Yu J, Jing C, Cao S X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 0367 (in Chinese) [王仕鹏、张金仓、曹桂新、俞坚、敬超、曹世勋 2006 物理学报 **55** 0367]

[6] Pradhan K, Mukherjee A, Majumdar P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 147206

[7] Banerjee A, Mukherjee K, Kumar K, Chaddah P 2006 *Phys. Rev. B* **74** 224445

[8] Moritomo Y, Murakami K, Ishikawa H, Hanawa M, Nakamura A, Ohoyama K 2004 *Phys. Rev. B* **69** 212407

[9] Kim J S, Kim D C, McIntosh G C, Chu S W, Park Y W, Kim B J, Kim Y C, Maignan A, Raveau B 2002 *Phys. Rev. B* **66** 224427

[10] Markovich V, Fita I, Puzniak R, Rozenberg E, Wisniewski A, Martin C, Maignan A, Hervieu M, Raveau B, Gorodetsky G 2002 *Phys. Rev. B* **65** 2244150

[11] Markovich V, Rozenberg E, Gorodetsky G, Martin C, Maignan A, Hervieu M, Raveau B 2001 *Phys. Rev. B* **64** 22441

[12] Martin C, Maignan A, Hervieu M, Autret C, Raveau B, Khomskii D I 2001 *Phys. Rev. B* **63** 174402

[13] Hébert S, Maignan A, Martin C, Raveau B 2002 *Solid State Commun.* **121** 229

- [14] Guo H Y, Liu N, Gai Z R, Zhang Y H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 0865 (in Chinese) [郭焕银、刘宁、蔡之让、张裕恒 2006 物理学报 **55** 0865]
- [15] Lu C L, Chen X, Dong S, Wang K F, Cai H L, Liu J M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 245105
- [16] Xu S, Moritomo Y, Machida A, Ohoyama K, Nakamura A 2003 *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** 922
- [17] Moritomo Y, Machida A, Nonobe T, Ohoyama K 2002 *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** 1626
- [18] Raveau B, Maignan A, Martin C 1997 *J. Solid State Chem.* **130** 162
- [19] Kou Z Q, Di N L, Lu Y, Ma X, Li Q A, Cheng Z H 2005 *Chin. Phys.* **14** 0311
- [20] Yaicle C, Frontera C, García-Muñoz J L, Martin C, Maignan A, André G, Bourée F, Ritter C, Margiolaki I 2006 *Phys. Rev. B* **74** 144406
- [21] Mori S, Shoji R, Yamamoto N, Asaka T, Matsui Y, Machida A, Moritomo Y, Katsufuji T 2003 *Phys. Rev. B* **67** 012403
- [22] Machida A, Moritomo Y, Ohoyama K, Katsufuji T, Nakamura A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 064435
- [23] Kimura T, Tomioka Y, Kumai R, Okimoto Y, Tokura Y 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 3940
- [24] Mahendiran R, Maignan A, Hébert S, Martin C, Hervieu M, Raveau B, Mitchell J F, Schiffer P 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 286602
- [25] Yaicle C, Raveau B, Maignan A, Hervieu M 2004 *Solid State Commun.* **132** 487
- [26] Yan Z B, Dong S, Wang K F, Lu C L, Guo H X, Liu J M 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 013916
- [27] Markovich V, Fita I, Puzniak R, Martin C, Wisniewski A, Yaicle C, Maignan A, Gorodetsky G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 224423
- [28] Mahendiran R, Raveau B, Hervieu M, Michel C, Maignan A 2001 *Phys. Rev. B* **64** 064424
- [29] Chen X, Dong S, Wang K F, Liu J M, Dagotto E 2009 *Phys. Rev. B* **79** 024410
- [30] Wenger L E, Tsoi G M, Suryanarayanan R, Sudyoadsuk T 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07F723
- [31] Martinelli A, Ferretti M, Castellano C, Cimberle M R, Ritter C 2008 *J. Phys. : Condens. Matter* **20** 145210
- [32] Ramesha K, Thangadurai V, Sutar D, Subramanyam S V, Subbanna G N, Gopalakrishnan J 2000 *Materials Research Bulletin* **35** 559
- [33] Kou Z Q, Di N L, Ma X, Li Q A, Cheng Z H 2005 *Chin. Phys.* **14** 1653
- [34] Dagotto E, Hotta T, Moreo A 2001 *Phys. Rep.* **344** 1
- [35] Demko L, Kezsmarki I, Mihaly G, Takeshita N, Tomioka Y, Tokura Y 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 037206
- [36] Mott N 1993 *Conduction in Non-Crystalline Materials* Oxford: Clarendon
- [37] Jaime M, Hardner H, Salamon M, Rubinstein M, Dorsey P, Emin D 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 951

Mn-site Fe/Cr doping effects in charge-ordered antiferromagnetic manganite $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ *

Hu Ni¹⁾²⁾ Liu Yong¹⁾ Cheng Li¹⁾ Shi Jing¹⁾ Xiong Rui^{1)†}

1) (*Key Laboratory of Acoustic & Photonic Material and Device, Ministry of Education, School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

2) (*School of Science, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China*)

(Received 30 March 2010; revised manuscript received 28 April 2010)

Abstract

Impurity effects on the stability of a charge-ordered antiferromagnetic state in $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{MnO}_3$ are investigated by $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ doping on Mn-site. All the samples with different doping concentrations possess the same orthorhombic crystalline structure, and no evident variation in the structure can be seen. Our results reveal that the $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ doping effects on the transport behavior are rather different, although both impurities have the same valance and are commonly antiferromagnetically coupled with other transition metal ions. We assign this remarkable different doping effects to the different electronic structure of the doping cations.

Keywords: manganites, antiferromagnetic, magnetoresistance effect

PACS: 75.47.Lx, 75.50.Ee, 75.47.Gk

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974148 and 10534030).

† Corresponding author. E-mail: xiongrui@whu.edu.cn