

$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ 体系中 Co 的元素替代效应^{*}

李 琦 贺 青 王杭栋 杨金虎 杜建华 方明虎

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(2005 年 12 月 28 日收到 2006 年 5 月 17 日收到修改稿)

在成功制备具有双钙钛矿结构 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ 系列样品的基础上,对其结构、输运性质和磁性质进行了系统研究.结果发现,随着 Co 替代浓度 x 值的增加,样品的电阻率-温度关系由半金属行为转变为半导体行为,其室温电阻率从 $3.9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 增大到 $6.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$.样品由亚铁磁体转变成反铁磁体,其磁相变温度 T_N 值也随之下降;Co 对 Fe 的部分替代使其磁电阻效应受到抑制.基于对其电子结构的分析,其磁电阻效应的起源以及 Co 的元素替代效应也在文中进行了讨论.

关键词:双钙钛矿结构, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, 磁电阻

PACC: 7550G, 7280G, 7500

1. 引言

最近, Kobayashi 等^[1]实验上证实具有双钙钛矿结构的 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 化合物在室温下呈现巨磁电阻效应,从而引起物理学家和材料科学家重新对该类化合物的广泛关注. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 化合物具有 $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ 型双钙钛矿结构,其中 Fe 和 Mo 离子有序地占据 B 和 B' 位置,从而呈现亚铁磁长程序,其亚铁磁相变温度高达 420K^[2]. 另外,由于自旋向上的子带位于能隙位置,而 Mo 的 t_{2g} 自旋向下的子带正好处于费米面上,使得该化合物呈现半金属特性,其载流子自旋完全极化.在磁场中,晶粒(或畴畴)的磁化强度方向趋于一致,从而抑制了载流子在晶界或畴壁上的散射,使该化合物呈现典型的隧道磁电阻效应^[3].

但在 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 化合物中, Fe 和 Mo 氧化价态并不明确,可能存在 $\text{Fe}^{2+}/\text{Mo}^{6+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Mo}^{5+}$ 两种价态^[4,5],甚至可能存在价态涨落^[6],从而影响了该体系的电子结构.为了揭示该体系的磁性质、磁电阻效应与其电子结构之间的关联,人们开展了一系列的元素替代效应研究,如 La^{3+} 对 Sr^{2+} 的部分替代^[7]导致其亚铁磁相变温度 T_C 的增高(如 SrLaFeMoO_6 中 $T_C = 490\text{K}$),同时又导致了 Fe 和 Mo 离子的无序,其磁电阻效应得到抑制,而 Ba 和 Ca 对 Sr 的部分替代^[8]则使磁相变温度下降,但在 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_2\text{FeMoO}_6$ 中却

获得了最大的低场磁电阻.

与 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 不同的是, $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ 中的 Co^{2+} 的 7 个 3d 电子是局域的,而 Mo^{6+} 没有 d 电子, Co 离子之间是反铁磁耦合^[8,9]. 在 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 体系中,采用 Co^{2+} 部分替代 Fe^{3+} ,势必改变了 Mo 的电子态性质,从而对其输运性质和磁性质进行调制.本文,在成功制备 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8$ 和 1.0)系列样品的基础上,对其结构、输运性质和磁性质进行了系统研究.结果发现,随着 Co^{2+} 替代浓度 x 值的增加,体系发生了金属—绝缘体相变,同时由亚铁磁体转变为反铁磁体,文中同时对其磁电阻效应进行讨论.

2. 实验方法

采用固态反应法制备 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ 系列多晶样品.首先将 SrCO_3 (99.9%), Fe_2O_3 (99.9%), MoO_3 (99.9%) 和 Co_2O_3 (99.9%) 按化学计量比混合、研磨、压片后,在空气中 900℃ 下预烧 3h.再次研磨、压片后,置于 1% H_2/Ar 的混合气体中,在 1200℃ 下烧结 3h,最后随炉冷却至室温.

采用 X 射线粉末衍射 (XRD) 方法确定样品结构,采用商用 PPMS (Physical Properties Measuring System) 物性测量系统对样品的电阻和磁化率进行

^{*} 国家重点基础研究发展计划 (937 计划) 批准号: G2006CB01003 资助的课题.

观测,其中电阻测量采用标准的四引线法.

3. 结果及讨论

$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8$ 和 1.0) 系列样品的 XRD 曲线如图 1 所示. 除 $x = 0.5$ 的样品中含有少量 SrMoO_4 杂相外,其他样品均为单相. 其晶体结构对称群为 $I4/M$, 属于四方晶系岩盐型双钙钛矿结构. XRD 中的 (101) 衍射峰和 (103) 衍射峰的出现说明体系具有超格子结构, Fe/Co 和 Mo 离子呈现有序排列.

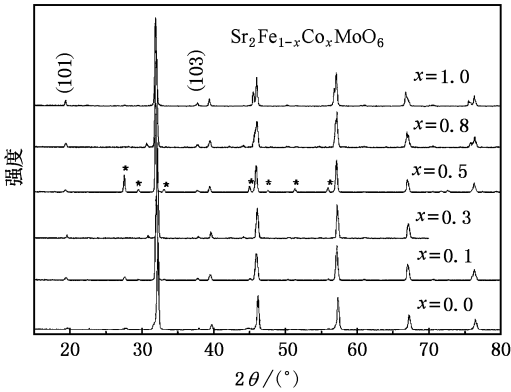


图 1 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8$ 和 1.0) 样品的 XRD 曲线 (* SrMoO_4 杂相峰)

图 2 给出了 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0, 0.2, 0.5$ 和 1.0) 四个样品在有场冷却条件下测得的磁化率-温度 $\chi(T)$ 关系曲线. 可以看出, 对于 $x = 0$ 样品, 在 $T = 5\text{--}100\text{K}$ 的温度范围内, 其 χ 值几乎不随着温度的升高而变化, 在 250K 以上, 其 χ 值随着温度的增加而缓慢减小, 实际上, 该化合物在 420K 发生亚铁磁相变^[2], 由于测试设备的限制, 我们没有观测到该相变. 对于 $x = 0.2$ 样品, 在 $T = 5\text{--}50\text{K}$ 的区间内, 其 χ 值同样几乎不随温度的升高而变化, 但在 $T = 200\text{K}$ 附近, 其 χ 值随着温度的增加而急剧减小, 发生了亚铁磁到顺磁的相变. 而对于 $x = 0.5$ 样品, 尽管其低温下的 χ 值比 $x = 0.2$ 样品高, 但是其铁磁相变温度下降到 $T = 150\text{K}$ 附近. 对于 $x = 1.0$ 的样品, 其 χ 值随着温度的下降而上升, 在 $T = 34\text{K}$ 时达到一个峰值后下降, 其磁化率-温度关系呈现典型的反铁磁行为, 这与文献 [10] 中报道的 $T_N = 37\text{K}$ 结果相近. 由此可见, 随着 Co^{2+} 替代浓度 x 值的增加, 样品的亚铁磁相变温度逐渐降低, 系统也由亚铁

磁体转变为反铁磁体.

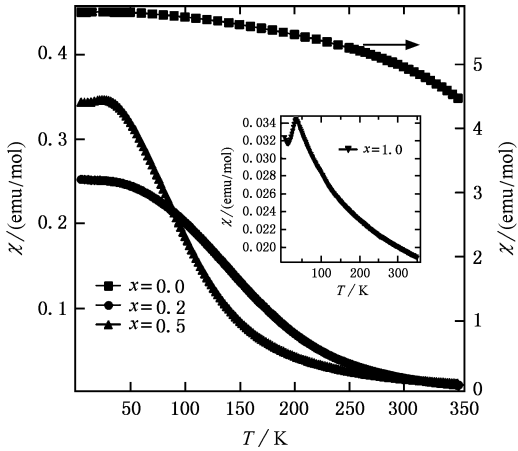


图 2 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0, 0.2, 0.5$ 和 1.0) 的 $\chi(T)$ 关系曲线 (插图为 $x = 1.0$ 的样品的 $\chi(T)$ 关系曲线)

图 3 给出了 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8$ 和 1.0) 样品的电阻率-温度 $\rho(T)$ 关系曲线. 对于 $x = 0, 0.05, 0.1$ 和 0.3 四个样品, 它们在同一温度下的电阻率随着 Co 掺杂浓度 x 值的增加而逐渐增大, 如在 300K 下, 这四个样品的电阻率分别为 3.9×10^{-5} , 1.6×10^{-3} , 3×10^{-3} 和 $3.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. 对于 $x = 0$ 样品, 其电阻率随着温度的降低而缓慢增大. 而对于 $x = 0.05, 0.1$ 和 0.3 三个样品, 在 150K 以上, 其电阻率随着温度的降低而逐渐下降, 在达到了一个极小值后, 又缓慢增加, 其电阻率最小值所对应的温度随着 Co 掺杂浓度 x 值的增加而升高, 呈现典型的载流子局域化行为, 这可能与 Co 的部分替代后引入的无序有关.

对于 $x = 0.5, 0.8$ 和 1.0 的样品, 其电阻率随着温度的降低而单调上升, $\rho(T)$ 关系曲线呈现典型的半导体行为. 在 $x = 0.5$ 的附近, 该体系发生了半金属-绝缘体相变. 需要指出的是, $x = 0.5$ 的样品电阻率比 $x = 0.8$ 的样品大, 这可能与 $x = 0.5$ 样品中存在的 SrMoO_4 杂相有关.

在 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 中, Fe/Mo 可能存在的电子组态为 $\text{Fe}^{2+}/\text{Mo}^{6+}$, 或 $\text{Fe}^{3+}/\text{Mo}^{5+}$, 但样品是在 $1\% \text{H}_2/\text{Ar}$ 的还原性气氛中制备, 可能出现了大量的氧空位, 所以实际的电子组态更倾向于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Mo}^{5+}$, 该化合物的穆斯堡尔谱实验结果^[4,5]也证实了该结论. 由于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Mo}^{6+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Mo}^{5+}$ 两种电子组态的共存, Mo 具有多余的 d 电子, 其 $\text{Mo}:t_{2g}$ 自旋向下的能带正好处于费米面上, 从而在体系中引入了自旋极化的载流

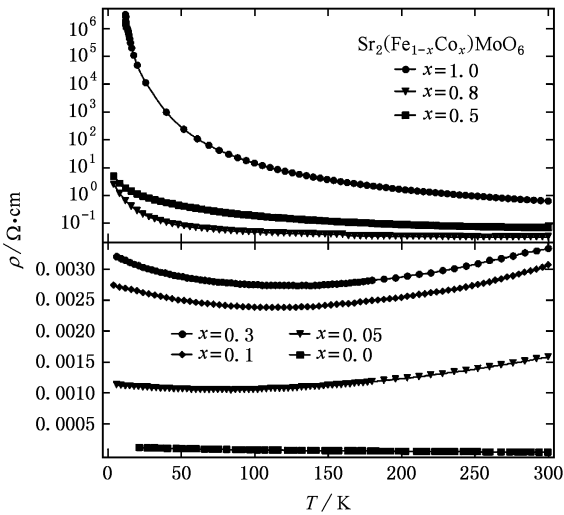


图 3 Sr₂Fe_{1-x}Co_xMoO₆ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8$ 和 1.0) 样品 $\rho(T)$ 关系曲线

子,使其呈现半金属的特性.但是,在 Sr₂Fe_{1-x}Co_xMoO₆ 样品中,由于 Co²⁺ 的价态不变,Mo 离子更多地呈现 Mo⁶⁺,样品中的载流子浓度减小,使体系出现了金属—绝缘体相变.

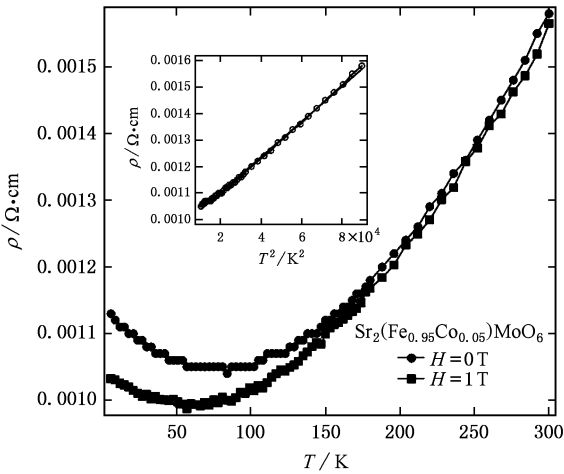


图 4 Sr₂Fe_{0.95}Co_{0.05}MoO₆ 样品在 0T 和 1T 磁场下的 $\rho(T)$ 关系曲线(插图为 0T 磁场下 100K 以上时该样品的 $\rho-T^2$ 关系曲线)

图 4 中给出了 Sr₂Fe_{0.95}Co_{0.05}MoO₆ 样品在 0T 和 1T 磁场下的 $\rho(T)$ 关系曲线.如前所述,在 80K 以上,样品电阻率随着温度的下降而单调减小,在 80K 附近达到极小后,再逐渐增大.在 150K 以上,同一温度下,样品在 0T 和 1T 的磁场下的电阻率几乎相同,磁电阻效应并不明显,但在 150K 以下,样品在 1T 的磁场下的电阻率比 0T 磁场下的电阻率要小得多,呈现明显的磁电阻效应,并且其电阻率的差值随着温

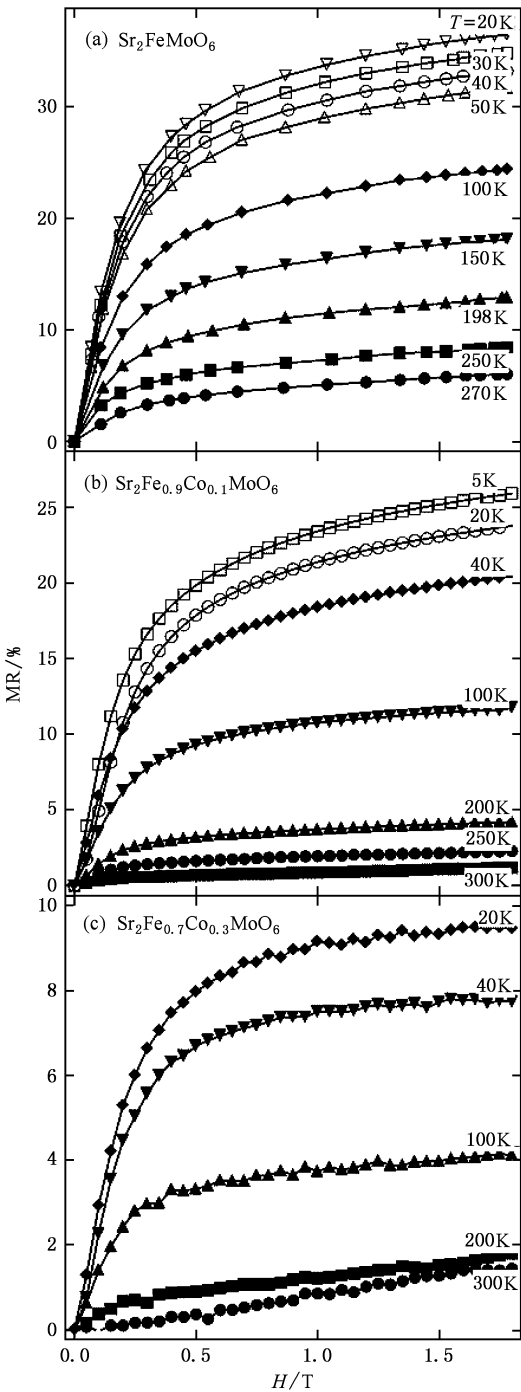


图 5 Sr₂Fe_{1-x}Co_xMoO₆ 系列样品磁电阻在不同温度下随磁场变化关系曲线 (a) $x = 0$; (b) $x = 0.1$; (c) $x = 0.3$

度的降低而逐渐增大.在图 4 的插图中给出了在 100K 以上该样品的 $\rho-T^2$ 关系曲线,它们之间呈现线性关系.考虑到在 150K 以上部分磁电阻效应并不明显,因此这种行为并不起源于磁散射,另外在单晶样品也发现了相类似的行为^[11,12],因此也排除了晶界的作用.与很多过渡性金属氧化物中所观测到的

结果相似^[13], 这种 $\rho-T^2$ 关系可能起源于电子之间的强关联相互作用^[14,15].

图 5 给出了 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0, 0.1$ 和 0.3) 三个样品在不同温度下磁电阻-磁场强度 $\text{MR}(H, T)$ 关系曲线. 其磁电阻定义为

$$\text{MR}(H, T) = \frac{R(0, T) - R(H, T)}{R(0, T)} \times 100\%. \quad (1)$$

对于 $x = 0$ 的样品, 如图 5(a) 所示, 在 20K 时 0.25T 磁场以下, 其磁电阻随着磁场的增加而急剧增大, 当磁场达到 0.5T 时趋于饱和. 在其他温度下, 其 $\text{MR}(H, T)$ 关系与 20K 时相类似. 其饱和磁电阻 (1.5T 时) 值由 20K 时的 35% 减小到 270K 时的 5.8%, 样品在同一磁场下的磁电阻随着温度的下降而逐渐增大. 而对于 $x = 0.1$ (如图 5(b) 所示) 和 $x = 0.3$ (如图 5(c) 所示) 的样品, 其不同温度下的磁电阻-磁场关系曲线与 $x = 0$ 的样品相类似, 但是它们的饱和磁电阻随着替代浓度的增加而逐渐降低. 如在 20K, 1.5T 的磁场下, $x = 0.1$ 和 $x = 0.3$ 两个样品的磁电阻分别为 23% 和 9.3%. 另外, 与 $x = 0$ 的样品不同

的是, 在 200K 以上, $x = 0.1$ 和 $x = 0.3$ 的两个样品的磁电阻随着磁场的增加而增大得不明显, 而在 200K 以下, 随着磁场的增加, 其磁电阻明显增大.

在 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 中, 其磁电阻效应决定于两种机理^[16,17], 在低场下, 自旋极化的载流子在晶界 (或磁畴壁) 上的散射被抑制, 其磁电阻在低场和低温下变化最为明显, 而高场磁电阻则决定于晶粒本身 (或磁畴内部) 的磁性质, 其自旋波和局域磁矩对传导电子的散射在磁场中被抑制. Co 对 Fe 的部分替代对晶界性质影响不大, 因此在低场时, 样品磁电阻对磁场的响应并不会因 Co 对 Fe 的部分替代而有明显改变. 但随着 Co 替代浓度的增加, 传导电子被逐渐局域化, 从而导致其饱和磁电阻随着替代浓度 x 值的增加而减小.

综上所述, 在 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ 体系中, 随着 Co 替代浓度 x 值的增加, 系统由半金属变为半导体, 样品也由亚铁磁体转变为反铁磁体, 其磁相变温度也随之下降, Co 对 Fe 的部分替代抑制了该体系的磁电阻效应.

- [1] Kobayashi K I, Kimura T, Sawada H, Terakura K, Tokura Y 1998 *Nature* **395** 667
- [2] Patterson F K, Moeller C W, Ward R 1963 *Inorg. Chem.* **2** 196
- [3] Mathur N D, Burnell G, Isaac S P, Jackson T J, Teo B S, MacManus-Driscoll J L, Cohen L F, Evetts J E, Blamire M G 1997 *Nature* **387** 266
- [4] Garcia-Landa B, Ritter C, Ibarra M R, Blasco J, Algarabel P A, Mahendiran R, Garcia J 1999 *Solid State Comm.* **110** 435
- [5] Wang J H, Yu Z, Liu G Q, Du Y W 2004 *Chin. Phys.* **13** 90
- [6] Linden J, Yamamoto T, Karppinen M, Yamauchi H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2925
- [7] Navarro J, Frontera C, Balcells L I, Martinez B, Fontcuberta J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 092411
- [8] Kim B G, Hor Y S, Cheong S W 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 388
- [9] Ivanov S A, Eriksson S G, Tellgren R, Rundlof H, Tsegai M 2005 *Mater. Res. Bull.* **40** 840
- [10] Viola M C, Martinez-Lope M J, Alonso J A, Velasco P, Martinez J L,

- Pedregosa J C, Carbonio R E, Fernandez-Diaz M T 2002 *Chem. Mater.* **14** 812
- [11] Moritomo Y, Xu S, Machida A, Akimoto T, Nishibori E, Sakata M, Ohoyama K 2000 *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** 1723
- [12] Tomioka Y, Okuda T, Okimoto Y, Kumai R, Kobayashi K I, Tokura Y 2000 *Phys. Rev. B* **61** 422
- [13] Urushibara A, Moritomo Y, Arima T, Asamitsu A, Kido G, Tokura Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 14103
- [14] Moritomo Y, Zhu S, Machida A, Akimoto T, Nishibori E, Takata M, Sakata M 2000 *Phys. Rev. B* **61** R7827
- [15] Moritomo Y, Zhu S, Akimoto T, Machida A, Hamada N, Ohoyama K, Nishibori E, Takata M, Sakata M 2002 *Phys. Rev. B* **62** 14224
- [16] García-Hernández M, Martínez J L, Martínez-Lope M J, Casais M T, Alonso J A 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2443
- [17] Sher F, Venimadhav A, Blamire M G, Kamenev K, Attfield J P 2005 *Chem. Mater.* **17** 176

The element substitution effect of Co in $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ system^{*}

Li Qi He Qing Wang Hang-Dong Yang Jing-Hu Du Jian-Hua Fang Ming-Hu

(Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

(Received 28 December 2005 ; revised manuscript received 17 May 2006)

Abstract

The investigations on the structure , magnetic and transport properties were carried out for the double perovskite $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ samples prepared by the solid state reaction method . It is found that the relationship between resistivity and temperature changes from a typical half-metal behavior to a semiconductor behavior , with the increasing substitution concentration x value of Co for Fe . The resistivity at room temperature increases from $3.9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ (for the $x = 0$ sample) to $6.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ (for the $x = 1.0$ sample). The magnetic order in the sample changes from a ferrimagnetic to an antiferromagnetic and the magnetic transition temperature T_N decreases with the increasing Co content x . The magnetoresistance effect is depressed by the Co partial substitution for Fe . The origin of magnetoresistance and the Co substitution effect were discussed in detail based on the analysis of electronic structure of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ system .

Keywords : double perovskites , $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, magnetoresistance

PACC : 7550G , 7280G , 7500

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2006CB01003).