

Sr₂Fe_{1-x}Co_xMoO₆ 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 Sr₂Fe_{1-x}Co_xMoO₆ 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, Sr₂FeMoO₆, 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 Sr₂FeMoO₆ 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。Sr₂FeMoO₆ 化合物具有 A₂BB' O₆ 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(或磁畴)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 Sr₂FeMoO₆ 化合物中,Fe 和 Mo 氧化价态并不明确,可能存在 Fe²⁺/Mo⁶⁺ 和 Fe³⁺/Mo⁵⁺ 两种价态^[4,5],甚至可能存在价态涨落^[6],从而影响该体系的电子结构。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 La³⁺ 对 Sr²⁺ 的部分替代^[7]导致其亚铁磁相变温度 T_c 的增高(如 SrLaFeMoO₆ 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(Ba_{0.8}Sr_{0.2})₂FeMoO₆ 中却

获得了最大的低场磁电阻。

与 Sr₂FeMoO₆ 不同的是, Sr₂CoMoO₆ 中的 Co²⁺ 的 7 个 3d 电子是局域的,而 Mo⁶⁺ 没有 d 电子,Co 离子之间是反铁磁耦合^[8,9]。在 Sr₂FeMoO₆ 体系中,采用 Co²⁺ 部分替代 Fe³⁺,势必改变 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 Sr₂Fe_{1-x}Co_xMoO₆(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 Co²⁺ 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 Sr₂Fe_{1-x}Co_xMoO₆ 系列多晶样品。首先将 SrCO₃(99.9%), Fe₂O₃(99.9%), MoO₃(99.9%) 和 Co₂O₃(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% H₂/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.

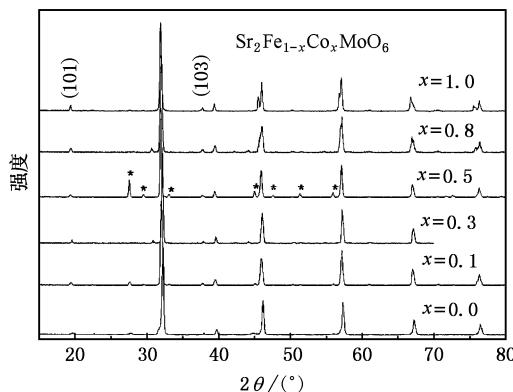


图 1 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8$ 和 1.0) 样品的 XRD 曲线 (* SrMoO_4 杂相峰)

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 $T = 5$ — 100K 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 $T = 5$ — 50K 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.

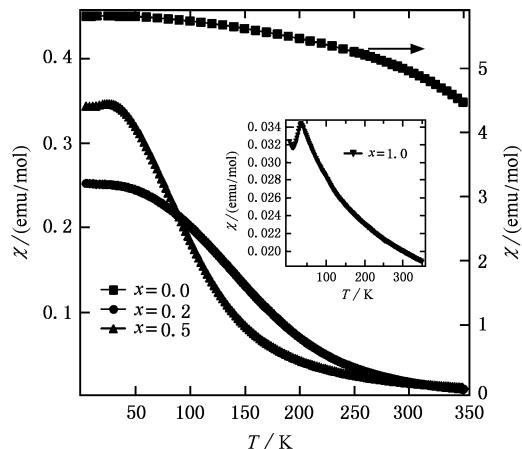


图 2 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0, 0.2, 0.5$ 和 1.0) 的 $\chi(T)$ 关系曲线(插图为 $x = 1.0$ 的样品的 $\chi(T)$ 关系曲线)

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 $3.9 \times 10^{-5}, 1.6 \times 10^{-3}, 3 \times 10^{-3}$ 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

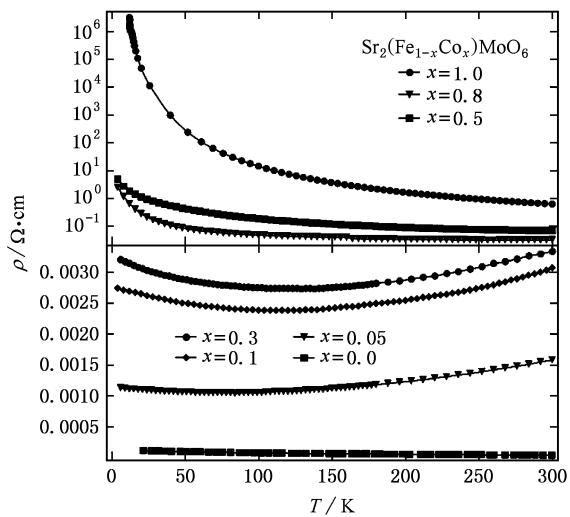


图 3 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8$ 和 1.0) 样品 ρ (T) 关系曲线

子,使其呈现半金属的特性。但是,在 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ 样品中,由于 Co^{2+} 的价态不变,Mo 离子更多地呈现 Mo^{6+} ,样品中的载流子浓度减小,使体系出现了金属—绝缘体相变。

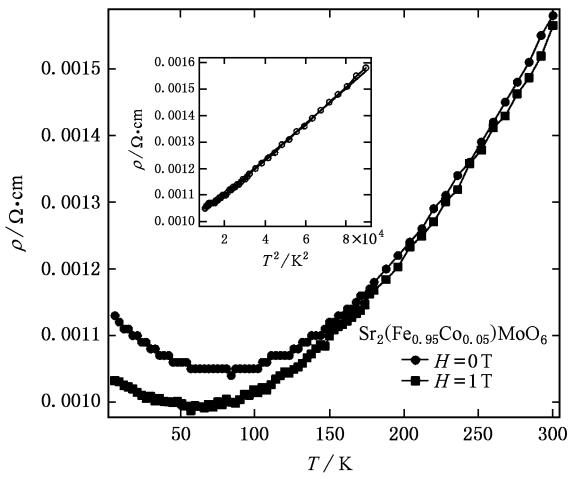


图 4 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{MoO}_6$ 样品在 0T 和 1T 磁场下的 ρ (T) 关系曲线(插图为 0T 磁场下 100K 以上时该样品的 ρ - T^2 关系曲线)

图 4 中给出了 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{MoO}_6$ 样品在 0T 和 1T 磁场下的 ρ (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

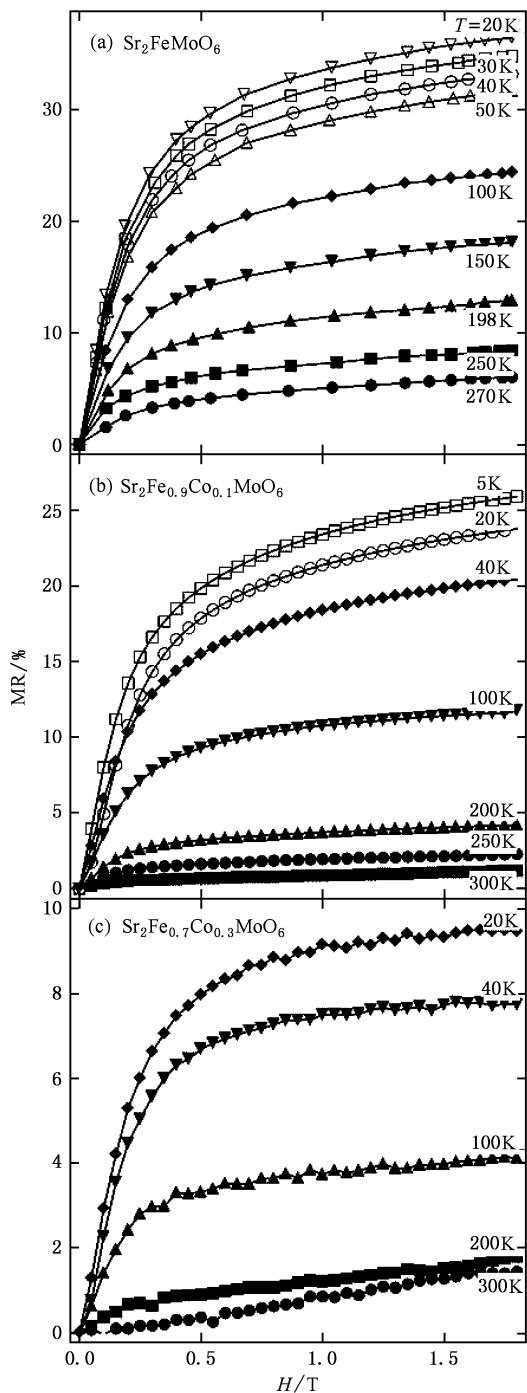


图 5 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_6$ 系列样品磁电阻在不同温度下随磁场变化关系曲线 (a) $x=0$; (b) $x=0.1$; (c) $x=0.3$

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 ρ - 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 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 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,其在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, Evtys 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 L1, 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, Fermamdez-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, Atfield 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).