

Co 和 Cr 掺杂对层状钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 磁性的影响

张 军 严启伟 王芳卫 袁 鹏 张泮霖

(中国科学院物理研究所与凝聚态物理中心磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(1999 年 6 月 10 日收到; 1999 年 8 月 20 日收到修改稿)

研究了层状钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 中 Mn 被 Co 和 Cr 替代对磁性能的影响. Co 替代 Mn 后, 长程铁磁序被破坏, 铁磁性减弱, 出现团簇玻璃态和自旋玻璃态, 表明 Co 离子和 Mn 离子之间不存在双交换作用. 而 Mn 被 Cr 替代后长程铁磁序仍然保持, 证实 Cr^{3+} 和 Mn^{3+} 之间存在铁磁性交换作用.

PACC: 7525

1 引 言

混合价 ABO_3 型钙钛矿结构的锰氧化物 $(R, M)\text{MnO}_3$ 中的巨磁电阻效应, 是 90 年代凝聚态物理学领域的研究热点之一^[1-4]. 当掺杂部分二价碱土离子 M^{2+} 替代三价稀土离子 R^{3+} 时, $(R, M)\text{MnO}_3$ 中出现 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 混合价态, 在一定的掺杂范围内铁磁性和金属性同时存在, 并具有巨磁电阻效应. 通常根据双交换作用机理^[5]来解释这些现象. Mn^{4+} 具有空的 e_g 轨道, Mn^{3+} 的巡游 e_g 电子通过 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 路径跳跃迁移, 在迁移过程中自旋应保持不变, 而根据洪特规则, e_g 电子在不同锰离子位时的自旋应与局域 t_{2g} 自旋平行, 因此导致局域自旋平行排列, 产生铁磁性, 同时巡游 e_g 电子的迁移导致金属导电性. 在铁磁转变点附近, 外加磁场很容易使局域自旋达到铁磁排列, 降低传导电子受到的自旋散射, 使电阻率大幅度降低, 产生巨磁电阻效应. 改变二价离子掺杂浓度及 A 位离子平均半径, 将导致 Mn^{3+} , Mn^{4+} 数量变化及 MnO_6 八面体畸变(主要是 Mn—O—Mn 键角的变化), 从而改变能带填充状态和能带宽度, 调节双交换作用以及磁电性能^[6,7]. 而对锰位进行掺杂, 用其它过渡金属元素替代 Mn, 将造成双交换作用的核心 Mn—O—Mn 网络的变化, 直接影响双交换作用^[8-10].

近年来, 在层状钙钛矿结构的锰氧化物 $(R, M)_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ ^[11-13]中也发现了巨磁电阻效应. 而且由于其特殊的准二维层状结构和各向异性的交换作用, 这种层状氧化物表现出许多独特而有趣的性能, 如二维磁有序、低温磁电阻效应等. 我们进行了层状锰氧化物锰位被 Fe 替代的研究^[14], 发现 Fe 掺杂后导致铁磁金属性迅速减弱以至消失, 而且对性能的影响比 ABO_3 型锰氧化物更为显著. 本文报道分别用 Co 和 Cr 替代 Mn 对层状钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 磁性的影响.

2 实 验

采用标准的陶瓷工艺制备 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{T}_x\text{O}_7$ ($T = \text{Co}$, $x = 0.0-0.2$; $T = \text{Cr}$, $x = 0.0-0.5$). 按化学计量比称量分析纯的原料 La_2O_3 , SrCO_3 , MnCO_3 , Co_2O_3 或 Cr_2O_3 , 经研磨混合, 在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 24 h, 再研磨、成型, 在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 24 h. 烧结过程重复一次, 以保证相的纯度和均匀性.

使用多晶 X 射线粉末衍射方法来检查样品的质量, 采用 SQUID 磁强计进行磁性测量, 用标准的四触点法测量电阻率.

3 结果及讨论

X 射线粉末衍射结果证实, 同其它层状锰氧化物一样, 样品 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{T}_x\text{O}_7$ 都是单相 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型四方结构, 空间群 $I4/mmm$. 样品的晶胞参数随 x 的增大变化不明显, 说明 Co 和 Cr 的掺入对晶体结构的影响很小, 这与 Mn, Co 和 Cr 离子具有相近的半径事实是一致的^[15]. 因此, 我们可以忽略晶格效应对性能的影响.

图 1 示出 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$ ($x = 0.00-0.20$) 的磁化强度与温度的关系. 母相 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 是铁磁性的, 居里温度 T_C 为 125 K, 在另一个转变温度 $T_1 = 250\text{ K}$ 时,

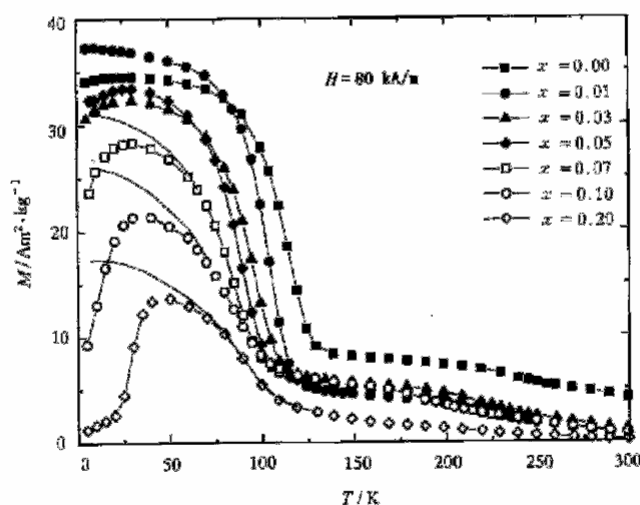


图 1 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$ ($x = 0.00-0.20$) 的磁化强度 M 与温度 T 的关系曲线

还存在来源于二维短程有序的磁转变. Co 的掺入导致铁磁性的减弱, 居里温度随 x 的增大而逐渐减小, 并在 Co 含量较多时出现了低温自旋玻璃态. 与掺 Fe 不同的是, 掺 Co 时铁磁性的减弱较缓慢, 即使掺杂量达到 10% ($x = 0.20$), 仍具有很强的铁磁性, 在 90 K 时有明显的铁磁转变, 磁化强度值比较大, 而掺入 5% 以上的 Fe 就导致了铁磁序的消

失^[14]. 图 2 所示的低温磁化曲线也清晰地表明, Co 掺杂量 $x < 0.10$ 时, 样品仍然是强铁磁性的, 即使 $x = 0.20$ 时, 高场磁化强度仍接近饱和, 只是由于低温自旋玻璃态的存在, 自发磁化消失.

$x = 0.20$ 的样品在低温时具有明显的自旋玻璃态特征. 在 50 K 以下, 随着温度降低, 零场降温的磁化强度快速减小到接近零, 形成一个很高的峰; 而带场降温的磁化强度继续增大然后达到饱和, 使零场降温 and 带场降温的磁化强度之间存在非常大的差距. 而且其 5 K 的磁化曲线是典型的 S 形, 这些现象都是自旋玻璃态的典型特征. 其自旋冻结温度为 50 K, 高于这个温度时自旋玻璃态向铁磁态转变. 在 Co 含量稍低时 ($x = 0.10, 0.07$), 零场降温 and 带场降温的磁化强度之间差距缩小, 5 K 时的零场降温的磁化强度仍相当大, 表明此时形成的是团簇型玻璃态, 团簇内有较强的铁磁序, 低温磁化强度正是来源于团簇铁磁性的贡献.

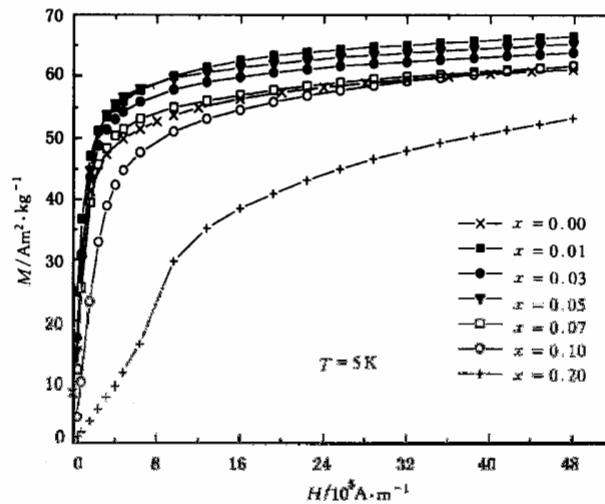


图 2 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_7$ ($x = 0.00-0.20$) 的低温磁化曲线

图 3 是 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_7$ ($x = 0.00-0.50$) 系列氧化物的磁化强度随温度变化关系, 测量磁场为 80 kA/m. Cr 替代 Mn 之后, 铁磁性依然存在, 即使替代量 x 达到 0.30—0.50, 磁化强度有所减小、磁转变温区变宽、居里温度降低, 但铁磁性还相当强. 低温磁化曲线(图 4)也证实了该系列氧化物的铁磁性, 尽管随着 Mn 被 Cr 替代, 饱和磁化强度逐渐降低. 图 5 是各样品居里温度 T_C 和磁转变温度 T_i 随 Cr 替代量的变化示意图. 从图 5 可清楚地看出, 当 Mn 被少量 Cr 替代时, T_C 从 125 K ($x = 0.00$) 降到 109 K ($x = 0.01$); 在 Cr 含量 x 达到 0.05, T_C 又开始升高, $x = 0.10$ 时达到 119 K; x 超过 0.30 后 T_C 再次降低, 当 $x = 0.50$ 时降到 100 K 左右. 另外, 在 $x = 0.10$ 以下时, 还能观察到高于居里温度时来自二维短程铁磁序的磁转变, 转变温度 T_i 随 x 增加而降低, 但在 $x = 0.03-0.07$ 时几乎不变.

上述磁性测量结果表明, Co 替代 Mn 后导致长程铁磁序减弱以至消失, 因此与 Fe 离子一样, Co 与 Mn 离子之间不存在双交换作用, 但 Co 替代对铁磁性的影响比 Fe 替代小.

而 Cr 替代 Mn 对体系的磁性影响较小,即使替代量达 25% ($x = 0.50$) 仍具有长程铁磁序,没有出现 Fe 和 Co 替代时造成的自旋玻璃态或团簇磁结构.这说明 Cr 离子参与了双交换作用,与 Mn 离子产生了铁磁性耦合.

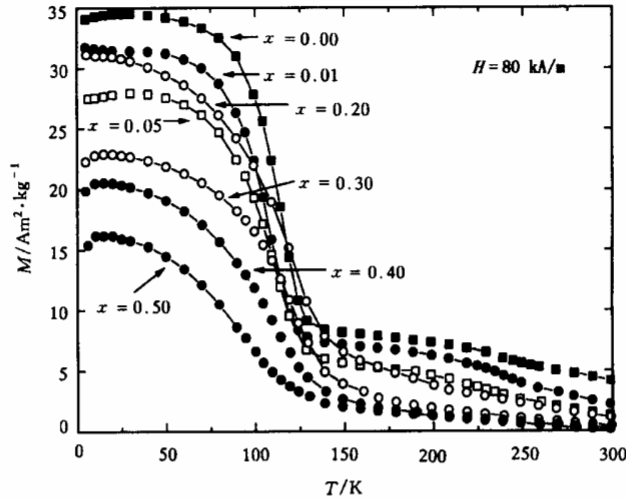


图 3 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_7$ ($x = 0.00-0.50$) 的磁化强度 M 与温度 T 的关系曲线

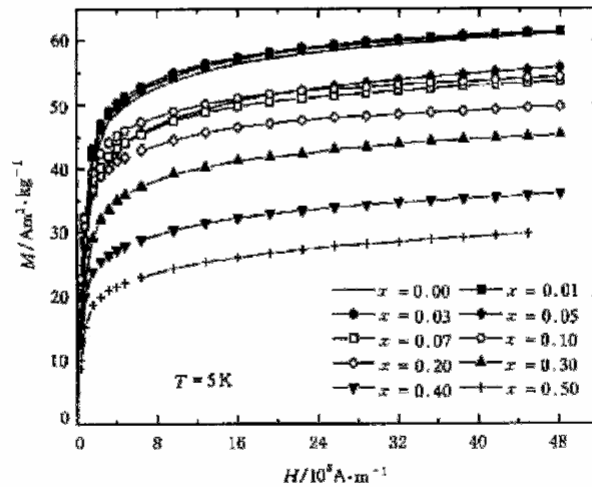


图 4 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_7$ ($x = 0.00-0.50$) 的低温磁化曲线

在钴氧化物中,不同价态、自旋态的离子混合存在,包括三价低自旋: $\text{Co}^{\text{III}}(t_{2g}^5, S = 0)$, 三价高自旋: $\text{Co}^{3+}(t_{2g}^4 e_g^2, S = 2)$, 四价低自旋: $\text{Co}^{\text{IV}}(t_{2g}^5, S = 1/2)$, 四价高自旋: $\text{Co}^{4+}(t_{2g}^3 e_g^2, S = 5/2)$, 因此钴氧化物中存在着不同自旋态之间的转变,这对其磁电性能有很大的影响.研究表明^[16-18],同等价态离子之间存在反铁磁的交换作用,不同价态的 $\text{Co}^{4+}-\text{O}-\text{Co}^{3+}$ 或 $\text{Co}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Co}^{3+}$ 之间存在铁磁性的交换作用.但这种铁磁交换作用是否也是受双交

换过程控制,目前还有争论.很多报道指出,钴氧化物中的铁磁序是来源于铁磁团簇的短程铁磁序,自旋玻璃态和团簇玻璃态是普遍存在的基态,而且磁电阻效应较弱,这些事实表明,Co离子之间的铁磁交换作用比较弱.总之,相对于锰氧化物而言,钴氧化物中的交换作用较为复杂,某些现象还难以解释.对于本文在层状钙钛矿锰氧化物中得到的结果,由于尚不了解掺入的Co离子的价态(这将影响到Mn离子的氧化态,即 Mn^{3+} , Mn^{4+} 含量的变化)、自旋态等信息,无法对Co掺杂效应进行更细致的分析.但至少可以从实验结果推测出,Co离子与Mn离子之间不存在铁磁性交换作用,于是 $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ 双交换作用产生的长程铁磁序被破坏,形成铁磁团簇.掺入的Co离子间虽有铁磁交换作用,但也只限于短程有序,因此Co替代Mn后会导导致长程铁磁序转变为短程团簇铁磁性,并最终导致低温自旋玻璃态.由于 Co^{3+} 和 Co^{4+} 离子之间存在铁磁交换作用,使得Co替代对铁磁性的影响比Fe替代小.

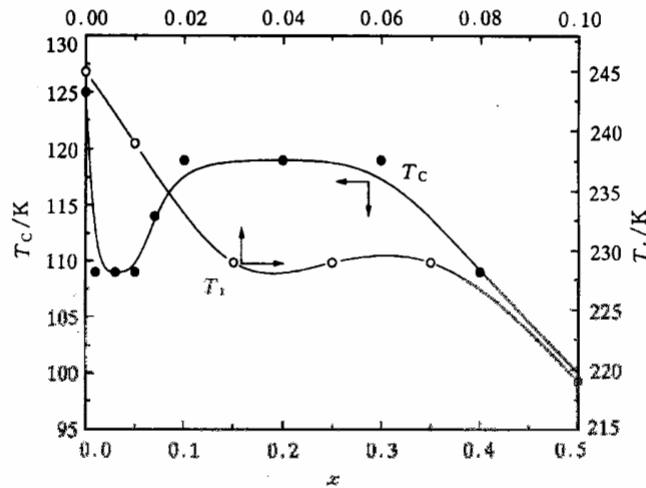


图5 $La_{1-x}Sr_{1.8}Mn_{2-x}Cr_2O_7$ ($x=0.00-0.50$)的 T_c 和 T_g 随 Cr 替代量 x 的变化

掺入的Cr离子是以 Cr^{3+} 的形式取代 Mn^{3+} . Cr^{3+} 的电子构型为 t_{2g}^3 ,与 Mn^{4+} 相同,因此 $Cr^{3+}-Mn^{3+}$ 之间应该存在着与 $Mn^{4+}-Mn^{3+}$ 相似的铁磁双交换作用.这已被相关的实验结果所证实^[9,10].不过,Cr的掺入使 Mn^{3+} 含量减少, Mn^{4+} 数量(包括 Cr^{3+})增加,偏离最佳掺杂浓度,铁磁金属性有所降低,铁磁转变温度下降.但本文观察到的居里温度随Cr掺杂量的变化比较复杂,有待进一步研究.

4 结 论

在层状钙钛矿结构锰氧化物 $La_{1-x}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ 中,用Co和Cr替代Mn对磁性的影响不同.Co与Mn离子之间不存在双交换作用.Co掺杂破坏了Mn离子之间原先存在的铁磁交换作用,导致铁磁性减弱,长程铁磁序被破坏以至消失,产生团簇玻璃态以及自旋玻璃态.而 Cr^{3+} 与 Mn^{3+} 之间存在双交换作用,因此Mn被Cr替代后长程铁磁序仍然保持.

- [1] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy, W. Hayes, *Physica*, **B155**(1989), 362.
- [2] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Sanwer, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 2331.
- [3] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, Y. Kozono, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 1990.
- [4] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, L. H. Chen, *Science*, **364**(1994), 413.
- [5] C. Zener, *Phys. Rev.*, **81**(1951), 440.
- [6] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 14103.
- [7] H. Y. Hwang, S. W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995), 914.
- [8] K. H. Ahn, X. W. Wu, K. Liu, C. L. Chien, *Phys. Rev.*, **B54**(1996), 15299.
- [9] A. Maignan, C. Martin, F. Damay, M. Hervieu, B. Raveau, *J. Magn. Magn. Mater.*, **188**(1998), 185.
- [10] P. V. Vanitha, R. S. Singh, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *Solid State Commun.*, **109**(1999), 135.
- [11] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Tokura, *Nature*, **380**(1996), 141.
- [12] T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura, Y. Tokura, *Science*, **274**(1996), 1698.
- [13] H. Asano, J. Hayakawa, M. Matsui, *Phys. Rev.*, **B56**(1997), 5395.
- [14] J. Zhang, F. W. Wang, P. L. Zhang, Q. W. Yan, *J. Appl. Phys.*, **86**(1999), 1604.
- [15] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**(1976), 751.
- [16] G. H. Jonker, J. H. Van Santen, *Physica*, **19**(1953), 120.
- [17] M. A. Senaris-Rodriguez, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **118**(1995), 323.
- [18] R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri, *Phys. Rev.*, **B54**(1996), 16044.

EFFECT OF Co AND Cr SUBSTITUTION ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF LAYERED PEROVSKITE MANGANESE OXIDE $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$

ZHANG JUN YAN QI-WEI WANG FANG-WEI YUAN PENG ZHANG PAN-LIN
(State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics and Center for Condensed Matter Physics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(Received 10 June 1999; revised manuscript received 20 August 1999)

ABSTRACT

The effect of substituting Mn by Co and Cr on the magnetic properties of layered perovskite manganese oxide $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ is investigated. Co doping results in the frustration of long-range ferromagnetic (FM) order, weakening of ferromagnetism, and occurring of cluster-glass and spin-glass state, indicating that no double-exchange interaction occurs between Co and Mn ions. However, the long-range FM order still exists as Mn is replaced by Cr, which verifies that there is FM interaction between Mn^{3+} and Cr^{3+} .

PACC: 7525