物理学报 Acta Physica Sinica



La_{0.4}Ca_{0.6}MnO₃中Mn-位Fe和Cr掺杂对磁性质的影响 胡妮 刘雍 汤五丰 裴玲 方鹏飞 熊锐 石兢

Fe/Cr doping effects on the magnetism in charge-ordered manganite La_{0.4}Ca_{0.6}MnO₃

Hu Ni Liu Yong Tang Wu-Feng Pei Ling Fang Peng-Fei Xiong Rui Shi Jing

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 63, 237502 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.237502 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.237502 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/volumn/home.shtml

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

钙钛矿型锰氧化物(La0.8Eu0.2)4/3Sr5/3Mn2O7的磁性和电性研究 万素磊,何利民,向俊尤,王志国,邢茹,张雪峰,鲁毅,赵建军 2014,63(23):237501.全文:PDF (398KB)

双层钙钛矿 (La1-xGdx)4/3Sr5/3Mn2O7(x=0,0.05) 的相分离 向俊尤, 王志国, 徐宝, 孙运斌, 吴鸿业, 赵建军, 鲁毅 2014, 63(15): 157501. 全文: PDF (520KB)

铁磁/反铁磁双层膜系统中的磁畴动力学行为 朱金荣,香妹,胡经国 2012,61(18):187504.全文:PDF (524KB)

Voigt 位型下电介质/反铁磁/电介质结构二次谐波生成非倒易性研究 周胜, 王选章, 付淑芳, 励强华, 曲秀荣, 梁爽, 张强 2012, 61(18): 187501. 全文: PDF (3166KB)

一维反铁磁光子晶体光学双稳态效应研究 张强,周胜,励强华,王选章,付淑芳 2012,61(15):157501.全文:PDF (601KB)

La_{0.4}Ca_{0.6}MnO₃中Mn-位Fe和Cr掺杂 对磁性质的影响^{*}

胡妮1)2)[†] 刘雍1) 汤五丰1) 裴玲2) 方鹏飞1) 熊锐1) 石兢1)[‡]

1)(武汉大学物理科学与技术学院,人工微结构教育部重点实验室,武汉 430072)

2) (湖北工业大学理学院, 武汉 430068)

(2014年5月27日收到;2014年8月7日收到修改稿)

研究了 Fe 和 Cr 掺杂对 La_{0.4}Ca_{0.6}MnO₃ 中电荷有序反铁磁基态的调控作用.磁性质的测量结果表明, 两种离子掺杂均能有效抑制原型样品中的长程电荷有序相, 但是 Fe 离子掺杂样品均具有反铁磁的基态, 而 Cr 掺杂样品中则出现了显著的铁磁性.结合电输运测量结果显示, Cr 掺杂引起的铁磁态同时具有金属性, 表明 其中是电子双交换作用占主导.对比两种掺杂离子的电子结构发现, Cr 离子空的 eg 电子轨道促进了电子双 交换作用, 而 Fe 掺杂则只是引入了不同的自旋交换作用, 导致自旋无序.

关键词:磁性氧化物,反铁磁 PACS: 75.47.Lx, 75.50.Ee

DOI: 10.7498/aps.63.237502

1引言

钙钛矿结构庞磁电阻锰氧化物是一类典型的 强关联电子材料,其中多重交互作用共存与竞争, 使得这类材料体系表现出丰富的电磁相图.比较 典型的电子相有:反铁磁绝缘相(主要存在于低掺 杂区间),铁磁金属相(以中间掺杂量为主)以及电 荷有序相(主要存在于较小电子能带宽度系统及电 子掺杂型体系中,通常与CE型反铁磁序共存)^[1-3]. 由于在外场(例如磁场、电场、光场等)驱动下电荷 有序相与铁磁金属相之间能够发生相互转换,同时 伴随着巨大的电阻率的改变,因而备受研究人员的 关注^[4-6].从物理上讲,研究电荷有序-铁磁相变对 于人们理解过渡金属氧化物中普遍存在的多重交 互作用共存与竞争有着重要的科学意义.应用上, 由于这种电荷有序-铁磁相变同时伴随着巨大的电 阻率变化,因此在自旋电子器件上有着广阔的应用

前景.

随着对锰氧化物中电荷有序-铁磁相变研究 的深入和拓展,近些年来科研人员发现除了上述 提及的外场能够驱动发生电荷有序-铁磁相变之 外,通过化学掺杂的方式也能够有效地调控这一相 变^[7-18].同时,化学掺杂还具有一个独特的优势, 即能够有效连续地调控体系中的电荷有序相与铁 磁相的自由能,使二者无限接近,从而实现很小的 外场即可驱动电荷有序-铁磁相变以及大的电阻率 变化^[16,17].简言之,化学掺杂有以下两种方式:一 是对*A*位离子进行替换,已有研究表明,这类方式 对电荷有序相的调控效果有限^[17,18];二是Mn位的 替代,这类方式由于直接改变了体系的晶体结构及 自旋关联,因而通常表现出显著的掺杂效应^[7-16].

本文对比研究了La_{0.4}Ca_{0.6}MnO₃中Mn位的 Fe和Cr掺杂对电荷有序反铁磁相的调控作用. 对于原型样品的选择,其物理依据如下:第一, La_{0.4}Ca_{0.6}MnO₃是典型的电子掺杂型电荷有序体

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 11304091) 资助的课题.

[†]通讯作者. E-mail: huni1110@126.com

[‡]通讯作者. E-mail: jshi@whu.edu.cn

^{© 2014} 中国物理学会 Chinese Physical Society

系, 电子掺杂型电荷有序锰氧化物由于物理性 质上与空穴掺杂型很不同,因此近些年来备受关 注^[1,16,18]; 第二, La_{0.4}Ca_{0.6}MnO₃具有较高的电荷 有序温度,几乎是La_{1-x}Ca_xMnO₃电荷有序系列 中最高的^[1],其电荷有序相非常稳定,熔化磁场达 到46 T^[19],因此具有代表性; 第三, 由于La³⁺和 Ca²⁺的离子半径非常接近^[20],因此体系中的A位 结构无序微乎其微,这简化了体系的物理图像,对 于掺杂离子的选择,我们注意到Fe和Cr两种离子 具有高度的相似性,例如均具有稳定的+3价,离 子半径均和Mn³⁺接近,都和Mn离子呈反铁磁性 耦合^[20-24]. 然而, 两者在半掺杂电荷有序体系中 对电荷有序反铁磁相的影响则明显不同,其原因尚 未明晰^[9]. 近期, 有研究提及这两种离子在电子型 电荷有序锰氧化物La04Ca06MnO3中也有着不同 的效应, 然而二者对磁性质的具体调控作用还不清 權 [19,25]

本文实验结果显示,这两种离子对原型样品中 的电荷有序反铁磁相的调控效应截然不同. Fe³⁺ 掺杂样品中,虽然电荷有序相被破坏,但掺杂仅 仅增加了自旋的无序性,体系仍具有反铁磁基态. Cr³⁺掺杂则导致系统出现铁磁性金属态.我们认 为掺杂离子与Mn离子之间的反铁磁性耦合以及d 电子轨道填充状态对电荷有序反铁磁基态的破坏 起到了关键作用.

2 实验方法

多晶样品 La_{0.4}Ca_{0.6}(Mn_{1-x(y)}B_{x(y)})O₃ (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)的合成采用了常规固相反应法. 按照化学计量比准确称量高纯度的 La₂O₃, Ca-CO₃, MnCO₃ 以及 Fe₂O₃ 或 Cr₂O₃, 充分混合研磨 均匀, 在空气氛围中 1523 K 煅烧 24 h, 然后自然冷 却至室温. 将煅烧所得黑色粉末研磨压片, 然后 在空气气氛中 1623 K 煅烧 24 h. 通过 X 射线衍射 方法测量, 我们确认所有样品均为纯相, 具有正交 晶体结构^[25].利用振动磁强计测量了零磁场冷却 (ZFC)和加磁场冷却 (FC) 两种条件下, 所有样品 的直流磁化强度 M 与温度 T 的关系. ZFC 时, 样 品先不加磁场从 300 K 冷却至 5 K, 在升温过程中 测量磁化强度, 测量磁场是 0.01 T; FC 时, 样品在 外加0.01 T 磁场下冷却至5 K, 同时测量磁化强度. 测量磁化强度与磁场的关系是在温度为10 K条件 下进行的. 样品的电阻率与温度的关系曲线是用标 准四电极法测量所得. 磁性和电输运测量均利用 Quantum Design 公司的物理性质测量系统.

3 结果与讨论

图1给出了Fe和Cr掺杂系列样品的磁化强度 与温度的关系. 从图1(f)内插图可以清楚地看出, 原型样品La0.4Ca0.6MnO3 在260和140 K处出现 两个明显的相变特征,分别对应于电荷有序相变 $T_{\rm CO}$ 和反铁磁相变 $T_{\rm N}$. 这两个相变温度与文献 [1] 报道的结果符合得很好,说明本文样品质量较好. 对原型样品进行掺杂后,其磁化行为发生了显著的 变化. Fe掺杂使得电荷有序相变引起的磁性涨落 峰明显降低,同时变得弥散. 在x = 0.1 掺杂样品 的磁化曲线中, 电荷有序化引起的磁性异常已经非 常微弱, 与此同时, 电荷有序相变温度也随掺杂量 的增加而下降 (x = 0.1样品的电荷有序相变温度 约为200 K). 电荷有序化温度 T_{CO} 与掺杂量的关系 如图1(c)内插图所示. 这些现象说明体系中的长 程电荷有序相被显著抑制. 另一方面, 所有 Fe 掺 杂样品的磁化率均较小,相比于原型样品没有明显 增加,说明掺杂样品依然具有反铁磁的背景,而掺 杂离子使其出现了明显的自旋无序.此外,当温度 T < 50 K时, 在x = 0.05 和 0.1 的 ZFC 磁化曲线中 都有一个转折,非常类似于自旋玻璃态的特征,印 证了掺杂破坏长程自旋链引起的区域自旋无序.

从图1(d)—(f)可以看出, Cr掺杂效应明显不同于Fe掺杂,样品的磁化强度随着Cr掺杂量的增加发生了几个数量级的变化. 说明Cr掺杂显著增强了样品的铁磁性. 对于y = 0.02样品,电荷有序相变依然可见,但已经非常弥散,说明长程电荷有序相被显著破坏.对于50 K附近的磁性异常,我们认为和Fe掺杂样品类似,可能是由于掺杂引起的自旋无序导致.随着掺杂量进一步增到y = 0.05和0.1,样品出现了明显的铁磁居里点 $T_{\rm C}$,且相变点从约90 K (y = 0.05)上升至约113 K (y = 0.1),相变温度是利用曲线微分得到,表明体系的铁磁交互作用显著增强.



图 1 La_{0.4}Ca_{0.6}(Mn_{1-x(y)}B_{x(y)})O₃ 的磁化强度与温度的关系曲线 (x 为 Fe 离子掺杂量, y 为 Cr 离子掺杂量; 方框数据为 FC 测量结果, 圆圈数据为 ZFC 测量结果, 1 emu/g = 1 A·m²/kg) (a) x = 0.02; (b) x = 0.05; (c) x = 0.1, 内插图为电荷有序化温度与 Fe 掺杂量 x 的关系; (d) y = 0.02; (e) y = 0.05; (f) y = 0.1, 内插图为原型样品 La_{0.4}Ca_{0.6}MnO₃ 磁化强度与温度关系

为了进一步研究系列样品的动态磁化行为及 磁性基态, 我们测量了T = 10 K下所有掺杂样品 的磁化强度随磁场的变化曲线,结果如图2所示. 从图2(f)内插图可看出原型样品La₀₄Ca₀₆MnO₃ 的磁滞回线很窄,且在外加磁场下没有表现出任何 的饱和迹象. 这种非饱和的磁化行为, 在所有的Fe 掺杂样品中均能观测到,并且在5T的磁场下磁化 强度没有明显变化,说明这些样品的反铁磁基态很 稳定. 对于Cr掺杂的系列样品,则表现出完全不同 的磁行为. 在 y = 0.02 样品中, 低磁场条件下磁化 强度迅速增加,说明样品中存在铁磁畴,且在磁场 驱动下发生有序排列,进而导致磁化强度的迅速增 加. 通过对比完全极化状态下的磁矩 (3.4 µ_B/Mn), 易知该样品仍然以反铁磁相为主,这一点可以较高 磁场下的磁化行为得知. 当H>1T时,磁化强度 随磁场平缓上升,属于典型的反铁磁性磁化行为. 对于y = 0.05的样品, 当0.5 T < H < 3 T时, 该样 品表现出一个明显的磁化台阶, 这是典型的锰氧化 物中相分离态的磁化行为. 低磁场条件下磁化强度

的急剧增加是由于磁场驱动的铁磁畴有序化,而较 高磁场条件下磁化强度的增加则来源于样品中电 荷有序相向铁磁相的转变,即发生了电荷有序-铁 磁相变.在y = 0.1的样品中,磁化强度迅速增加到 一个很大的数值,并且之后基本饱和.这说明该样 品中主要以铁磁性为主,电荷有序相基本被完全破 坏,与图1(f)所示的数据相符合,因为在该样品的 M(T)曲线中已经完全观测不到任何电荷有序或者 反铁磁相变引起的磁性异常.在之前关于 Cr 掺杂 效应的研究中,虽然其结果定量上有所差异,但定 性上与本文的结果相符^[19,26,27].

从锰氧化物的电磁相图不难发现, 锰氧化物 中的铁磁性有以下两种来源:一种是超交换铁磁 性;另一种是双交换铁磁性.前者电子发生的是虚 跃迁过程,而后者则发生电子的直接跃迁过程.因 此超交换铁磁性通常与绝缘基态相伴随,而双交 换铁磁性则通常是金属性的^[1].为了确认Cr 掺杂 引起的铁磁性物理本质,我们进一步测量了Cr 掺 杂样品的电输运行为,结果如图3所示.从图3不 难看出, Cr掺杂有效降低了样品的电阻率, 并且在 y = 0.1的样品中出现了明显的绝缘体到金属转变 的输运行为.其中绝缘体-金属相变温度 $T_{\rm MI}$ 约为 95 K, 与磁性测试结果符合得很好, 说明铁磁性与 金属性的密切对应关系.基于这些现象, 我们可 以得出 Cr掺杂显著增强了体系内的电子双交换作 用,诱导了铁磁金属相.此外, 我们注意到y = 0.05样品的磁性结果中表现出明显的铁磁相变(约为 90 K), 然而电阻率与温度的关系曲线中并未观测 到金属绝缘体相变, 这仍然可以借助磁化强度与 磁场的关系曲线理解. 利用 y = 0.05样品的 M-H 曲线, 我们可以估算出由 Cr 掺杂引起的自发铁磁 磁矩约为0.6 μ_B/Mn , 约为理想完全磁化数值的 19%, 处于渗流模型的临界值下限^[28].因此该样 品中的铁磁相还不足以形成渗流, 产生绝缘体金属 相变.



图 2 La_{0.4}Ca_{0.6}(Mn_{1-x(y)}B_{x(y)})O₃ 的磁化强度与磁场的关系 (x 为 Fe 离子掺杂量, y 为 Cr 离子掺杂量; 所有 磁化曲线的测量温度均为T = 10 K) (a) x = 0.02; (b) x = 0.05; (c) x = 0.1; (d) y = 0.02; (e) y = 0.05; (f) y = 0.1, 内插图为原型样品 La_{0.4}Ca_{0.6}MnO₃ 磁化强度与磁场关系



图 3 零场下 Cr 掺杂样品 La_{0.4}Ca_{0.6}(Mn_{1-y}Cr_y)O₃的 电输运行为

下面讨论上述掺杂效应的物理机理.首先原型样品La_{0.4}Ca_{0.6}MnO₃具有CE型反铁磁序,即其磁结构由反铁磁性耦合的铁磁链堆垛而成,并且这些铁磁链在晶格中呈现Zig-Zag形^[1].基于此磁结构,当其中的一个Mn离子被替换后,Zig-Zag链内Fe/Cr均与Mn成反铁磁性耦合.为了同时保证链间近邻Fe/Cr与Mn成反铁磁性耦合,近邻链上的Mn离子将发生自旋反转,从而形成局部的铁磁性团簇.这种近邻链上Mn离子自旋反转的过程需要和链间Mn离子之间的反铁磁性耦合相竞争,从而在自由能上达到一个平衡.这一物理图像也被称为是掺杂引起的多米诺效应^[29,30].另一方面,我们注

意到Fe和Cr虽然具有十分类似的电子结构,例如 都具有稳定的+3价,和Mn离子之间都是反铁磁 性耦合,离子半径几乎相等.但是两者的掺杂效应 却大为不同.我们进一步仔细对比这两种离子后可 以看出,Fe离子d轨道具有5个电子,并具有高自 旋态,因而受洪特规则影响强烈^[9].Cr离子则具有 不同的d轨道填充状态,3个d电子主要在t_{2g}轨道, 因而 eg电子轨道是空的,对电子的双交换作用有 桥梁作用.因此,我们认为Cr离子空的 eg电子轨 道对掺杂产生铁磁金属性具有关键贡献.

4 结 论

本文研究了 Mn-位 Fe³⁺/Cr³⁺ 掺杂对电子型 电荷有序锰氧化物 La_{0.4}Ca_{0.6}MnO₃ 中磁性质的调 控作用与机理.实验结果显示,两种离子的掺杂效 应显著不同,其中 Fe³⁺ 掺杂对样品的反铁磁基态 没有明显影响,而 Cr³⁺ 掺杂对样品的反铁磁基态 很有明显影响,而 Cr³⁺ 掺杂则诱导出了铁磁金属 相.我们通过两种离子的电子结构差异得出其中掺 杂机理主要有以下两点:一是掺杂离子与 Mn 离子 之间的反铁磁耦合会破坏原型样品中的 CE 型反铁 磁电荷序;二是 Cr 离子中空的 eg 电子轨道有助于 电子双交换作用的发生,而 Fe 离子的 d(5)轨道处 于高自旋态,受洪特规则影响强烈,因此不利于电 子的跃迁及双交换作用.

参考文献

- [1] Dagotto E, Hotta T, Moreo A 2001 Phys. Rep. 344 1
- [2] Shen J, Ward T Z, Yin L F 2013 Chin. Phys. B 22 017501
- [3] Liu Y K, Yin Y W, Li X G 2013 Chin Phys. B 22 087502
- [4] Zhang F H, Huang Z, Gao G Y, Chen P F, Wang L F, Tan X L, Wu W B 2010 Appl. Phys. Lett. 96 062507
- $[5]\,$ Takubo N, Miyano K 2007 Phys. Rev. B ${\bf 76}$ 184445
- [6] Rini M, Tobey R, Dean N, Itatani J, Tomioka Y, Tokura Y, Schoenlein R W, Cavalleri A 2007 *Nature* 449 72
- [7] Pradhan K, Mukherjee A, Majumdar P 2007 *Phys. Rev.* Lett. 99 147206
- [8] Banerjee A, Mukherjee K, Kumar K, Chaddah P 2006 Phys. Rev. B 74 224445

- [9] Moritomo Y, Murakami K, Ishikawa H, Hanawa M, Nakamura A, Ohoyama K 2004 Phys. Rev. B 69 212407
- [10] 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
- [11] Markovich V, Fita I, Puzniak R, Rozenberg E, Wisniewski A, Martin C, Maignan A, Hervvieu M, Raveau B, Gorodetsky G 2002 *Phys. Rev. B* 65 224415
- [12] Markovich V, Rozenberg E, Gorodetsky G, Martin C, Maignan A, Hervieu M, Raveau B 2001 *Phys. Rev. B* 64 224410
- [13] Martin C, Maignan A, Hervieu M, Autret C, Raveau B, Khomskii D I 2001 Phys. Rev. B 63 174402
- [14] Hébert S, Maignan A, Martin C, Raveau B 2002 Solid State Commun. 121 229
- [15] 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]
- [16] Lu C L, Chen X, Dong S, Wang K F, Cai H L, Liu J M 2009 Phys. Rev. B 79 245105
- [17] Wang K F, Wang Y, Wang L F, Dong S, Li D, Zhang Z
 D, Yu H, Li Q C, Liu J M 2006 *Phys. Rev. B* 73 134411
- [18] Hu N, Lu C L, Wang K F, Cheng L, Liu Y, Liu J M, Xiong R, Shi J 2011 Appl. Phys. A 103 485
- [19] Lu C L, Hu N, Yang M, Xia S C, Wang H W, Wang J F, Xia Z C, Liu J M 2014 Sci. Rep. 4 4902
- [20] Shannon R D 1976 Acta Crystallogr. Ser. A: Cryst. Phys. Diffr. Theor. Gen. Crystallogr. A 32 751
- [21] Studer F, Toulemonde O, Goedkoop J B, Barnabe A, Raveau B 1999 Jpn. J. Appl. Phys. Part I 38 377
- [22] Martinelli A, Ferretti M, Castellano C, Cimberle M R, Ritter C 2008 J. Phys.: Condens. Matter 20 145210
- [23] Ramesha K, Thangadurai V, Sutar D, Subramanyam S
 V, Subbanna G N, Gopalakrishnan J 2000 Mater. Res. Bull. 35 559
- [24] Kou Z Q, Di N L, Ma X, Li Q A, Cheng Z H 2005 Chin. Phys. 14 1653
- [25] Hu N, Liu Y, Cheng L, Shi J, Xiong R 2011 Acta Phys.
 Sin. 60 017503 (in Chinese) [胡妮, 刘雍, 程莉, 石兢, 熊 锐 2011 物理学报 60 017503]
- [26] Wenger L E, Tsoi G M, Suryanarayanan R, Sudyoadsuk T 2008 J. Appl. Phys. 103 07F723
- [27] Sudyoadsuk T, Suryanarayanan R, Winotai P 2004 J. Magn. Magn. Mater. 272 E1379
- [28] Kirkpatrick S 1973 Rev. Mod. Phys. 45 574
- [29] Kang J S, Kim J H, Sekiyama A, Kasai A, Suga S, Han S W, Kim K H, Choi E J, Kimura T, Muro T, Saitoh Y, Olson C G, Shim J H, Min B I 2003 *Phys. Rev. B* 68 012410
- [30] Martin C, Maignan A, Hervieu M, Autret C, Raveau B, Khomskii D I 2001 Phys. Rev. B 63 174402

Fe/Cr doping effects on the magnetism in charge-ordered manganite $La_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3^*$

Hu Ni^{1)2)†} Liu Yong¹⁾ Tang Wu-Feng¹⁾ Pei Ling²⁾ Fang Peng-Fei¹⁾ Xiong Rui¹⁾ Shi Jing^{1)‡}

 (Key Laboratory of Artificial Micro- and Nano-structures of 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 27 May 2014; revised manuscript received 7 August 2014)

Abstract

We have investigated the Fe/Cr doping effects on the magnetic property of a charge-ordered antiferromagnetic manganite $La_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$. Magnetic measurements reveal interesting doping effects. While all the Fe-doped samples still have antiferromagnetic ground state, strong ferromagnetic tendency can be seen in the Cr-doped samples. Meanwhile, Cr-doped samples show clear metallic transport behavior, indicating an inherent double exchange mechanism responsible for the ferromagnetic metallic state. We thus propose that the magnetic exchange interaction between Mn and dopants, and the d-orbital electronic structure of Cr/Fe are essential for the distinct doping effect of Fe and Cr.

Keywords: magnetic oxide, antiferromagnetic **PACS:** 75.47.Lx, 75.50.Ee

DOI: 10.7498/aps.63.237502

 $[\]ast\,$ Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11304091).

[†] Corresponding author. E-mail: huni1110@126.com

 $[\]ddagger$ Corresponding author. E-mail: jshi@whu.edu.cn