

Mn 位掺杂钙钛矿结构化合物 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ 的磁性和电性的研究

石兆辉¹ 冯 静^{*,1,2} 孟 健² 张密林¹

(¹ 哈尔滨工程大学化工学院, 哈尔滨 150001)

(² 中科院长春应用化学研究所稀土化学与物理重点实验室, 长春 130022)

关键词: 磁阻; 钙钛矿; 电荷有序; 双交换

中图分类号: O414.12

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)08-1530-05

Effect of Ni Doping on Magnetic and Electrical Properties in $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$

SHI Zhao-Hui¹ FENG Jing^{*,1,2} MENG Jian² ZHANG Mi-Lin¹

(¹ Harbin Engineering University Chemistry Department, Harbin 150001)

(² Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract: The effect of Ni substitution for Mn on magnetic and transport properties has been investigated for layered manganese oxides $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$. Nickel doping hampered the canted antiferromagnetic (AFM) exchange at low temperature and their Neel temperature (T_N) decreased from 138 K ($x=0$) to 102 K ($x=0.3$). Meanwhile, spin glass, charge ordering and metal-insulator transition are suppressed by Ni addition. The resistivity increases obviously with increasing x due to double exchange interaction channel broken by Ni^{2+} addition. The resistivity of all samples in low temperature range fits to the Mott's variable range hopping (VRH) model, while it fits to nearest neighbor hopping of small polarons model in high temperature range.

Key words: magnetoresistance; perovskite; charge order; double exchange

0 引 言

混合价态 ABO_3 型的钙钛矿的锰氧化物(R,A) MnO_3 (R 为稀土金属,A 为二价碱土金属)中的庞磁阻效应是 90 年代凝聚态物理学领域研究的热点之一^[1,2]。庞磁阻效应研究初始,大都集中在 A 位的替代对化合物性质的影响^[3]。当部分二价碱土金属 A 取代三价稀土离子 R 时,化合物中出现了 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 混合价共存的状态,在一定掺杂范围内存在铁磁金属性,并具有庞磁阻效应。通常这种现象可以用双交换机理来解释^[4,5],随后人们开始关注对 ABO_3

结构的 Mn 位取代的研究^[6]。过渡金属离子大多具有相近的离子半径和电子构型,而且均能与稀土离子形成钙钛矿结构的氧化物,为研究钙钛矿中的电磁机制,我们通过用 Mn 相邻的过渡金属 Ni 对 Mn 离子的取代,来研究 Mn 离子与其它过渡金属离子在钙钛矿结构中的交换作用对氧化物磁、电性质的影响。

1 实验部分

1.1 原料和合成方法

样品采用高温固相法合成。按化学计量比称取

收稿日期:2006-01-11。收修稿日期:2006-05-02。

哈尔滨工程大学基础研究基金项目(No.HEUFT05019),教育部博士学科点专项基金(No.20050217019)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: fengjing@hrbeu.edu.cn

第一作者:石兆辉,男,40 岁,博士研究生;研究方向:钙钛矿结构的磁性材料。

La_2O_3 、 SrCO_3 、Ni 粉、 Mn_2O_3 用玛瑙研钵研磨至混合均匀, 颜色一致。稀土氧化物事先在 900°C 下预处理 2 h, Mn_2O_3 在 800°C 下预处理 2 d。将研磨均匀的混合物压片, 放于刚玉坩埚中在高温炉内 1400°C 加热 72 h, 中间经历几次研磨、压片。

1.2 仪器及测试方法

样品的 X 射线衍射采用日本理学 Rigaku D/max-IIIB 型 X-射线衍射仪测定, 铜靶 ($\lambda=0.15406\text{ nm}$), 工作电压为 40 kV, 工作电流为 20 mA, 扫描速度为 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描范围为 $10^\circ\sim 100^\circ(2\theta)$, 单晶硅作内标。为了明确 Ni 在化合物中的存在形式, 我们测了 $x=0.3$ 的样品在室温下的 X-光电子能谱实验 (XPS)。XPS 用英国 VG 公司 ESCALAB-MK 型电子能谱仪测定。样品的热磁曲线 ($M-T$) 和磁化率随磁场变化曲线 ($M-H$) 利用振动样品磁强计 (VSM-7300, Lakeshore) 在 $77\sim 300\text{ K}$ 的温度范围内测得。 $M-T$ 测试采用 ZFC (零场冷却) 和 FC (场冷却) 两种方式。ZFC 是在零场下降温至 77 K , 加场后升温至 300 K , 记录升温曲线。FC 是在加场的条件下降温到 77 K , 再升温到 300 K , 记录升温曲线。 $M-H$ 曲线为等温线, 在 80 K 的温度下测试材料磁化率随磁场强度的变化。样品的电阻率采用标准四电极法测量, 将样品的圆形片子切割成约 $0.7\times 0.4\times 0.1\text{ cm}^3$ 的片子。测试时数据均在升温过程采集。测试的温度范围为 $80\sim 300\text{ K}$ 。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 及结构分析

图 1 为样品的 X 射线衍射图。由图可知, 所合成的样品均为单相, 结构为四方相, 空间群是

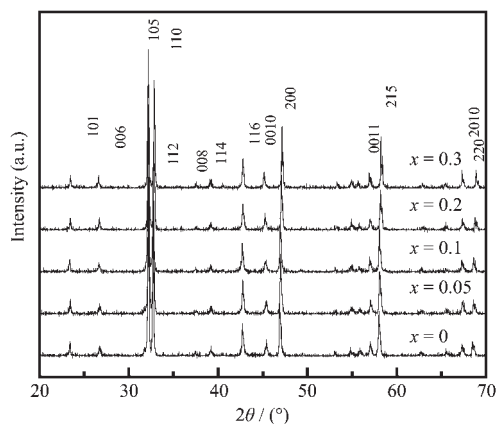


图 1 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ ($x=0\sim 0.3$)

$I4/mmm$ 。图 2 是 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ 中晶胞参数随 Ni 含量的变化图, 可以观察到晶胞参数 a 随 Ni 离子含量 x 的增加而减小, 而 c 随着 Ni 离子含量的增加而增大。

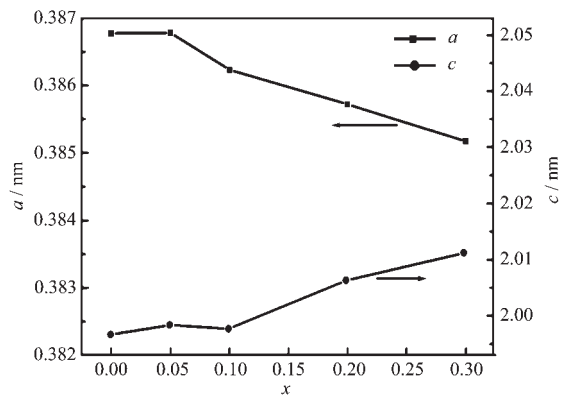


图 2 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ 晶胞参数随 x 的变化曲线

Fig.2 Crystal parameters as a function of Ni content (x)

2.2 样品的 XPS 分析

过渡金属元素的价态与其物理性质是息息相关的。Ni 的存在形态分为高自旋的 $\text{Ni}^{2+}(d^8)$ 和低自旋的 $\text{Ni}^{3+}(d^7)$ 两种。图 3 是 $x=0.3$ 样品的 XPS 图。由图可知,

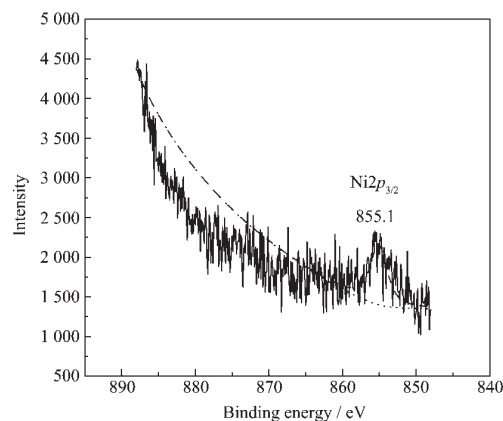
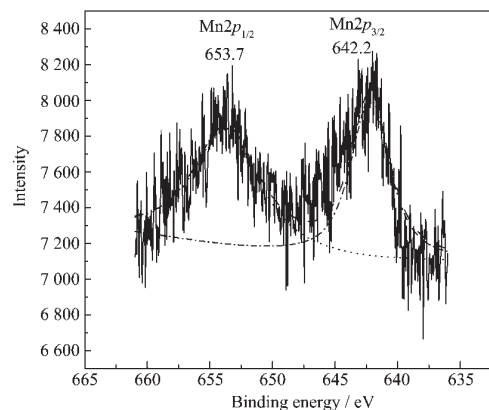


图 3 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_7$ 中 Mn 和 Ni 的 XPS 谱图

Fig.3 XPS of Mn and Ni in $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_7$

Ni 的 $2p_{3/2}$ 的结合能是 711.6 eV 与 NiO 中的 $2p_{3/2}$ 的结合能相同,因此,我们可以认为在 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ 中 Ni 的价态是+2 价。Mn 的 $2p_{3/2}$ 的结合能是 642.2 eV 与 Mn_2O_3 中的 $2p_{3/2}$ 的结合能相近,Mn 的 $2p_{1/2}$ 的结合能 653.7 与 MnO_2 中的 $2p_{1/2}$ 的结合能相近,因此,我们认为 Mn 离子是+3 和+4 的混合价态。

2.3 样品的磁性的研究

图 4 为样品在 3 000 Oe 磁场下的热磁曲线和 80 K 下测得的磁滞回线。由图可见, Ni^{2+} 离子掺杂使

得电荷有序温度 T_{∞} 和 Neel 温度(T_N)均随掺杂浓度的增加而降低。ZFC 和 FC 曲线在电荷有序温度附近开始分开,这也代表了自旋玻璃态的形成,说明这时体系中存在铁磁性和反铁磁性的竞争。但 $x=0.2$ 和 $x=0.3$ 的样品的 ZFC 和 FC 曲线没有发生分离的现象。说明化合物的铁磁性在低掺杂范围内增加,在 $x>0.2$ 后,化合物的铁磁性随 x 的增加而减弱。这也可以由样品的磁滞回线得以证明。电荷有序温度和 Neel 温度列在表 1 中。

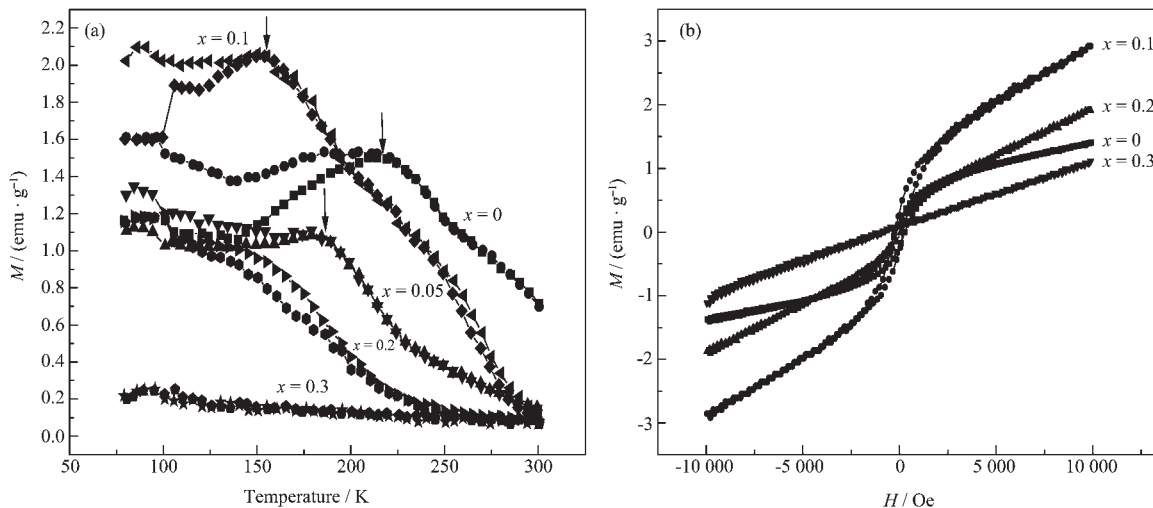


图 4 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ 的热磁曲线(a)和 80 K 下的磁滞回线(b)

Fig.4 Temperature depend of magnetization (a) and hysteresis loop at 80 K (b) for $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$, ZFC (solid), FC (空心)

表 1 电荷有序温度、NEEL 温度和 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ 的拟合参数

Table 1 Charge order temperatuer, NEEL temperature and the fitting parameter of $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$

Contents	T_{∞} / K	T_N / K	VRH (low temperature)			SPH (high temperature)	
			$\rho_{0L} / (\Omega \cdot \text{cm})$	T_0 / K	$N(E) / \text{meV}$	E_p / meV	$\rho_{0H} / (\Omega \cdot \text{cm})$
$x=0.05$	210	138	21.204	1.547×10^3	5.737×10^{25}	6.67×10^{-2}	7.43×10^{-2}
$x=0.1$	183	108	0.627 56	2.408×10^5	3.68×10^{23}	7.07×10^{-2}	0.62×10^{-2}
$x=0.2$	154	106	$1.644\ 84 \times 10^{-8}$	4.966×10^7	1.79×10^{21}	5.98×10^{-2}	1.32×10^{-2}
$x=0.3$	—	102	$1.775\ 8 \times 10^{-10}$	1.130×10^8	7.85×10^{20}	8.97×10^{-2}	0.67×10^{-2}

在钙钛矿氧化物中,以 Ni 离子为 B 位的化合物性质受到了很多关注,例如 LaNiO_3 ^[7]和 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ^[8]。因为 Ni 同时存在高自旋 $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$ 和低自旋 $\text{Ni}^{3+}(3d^7)$,使得 Ni 的氧化物也具有丰富的电磁性质。同时在钙钛矿氧化物 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 、尖晶石 ZnNiMnO_4 ,以及锐钛矿 NiMnO_3 中 Mn-O-Ni 均为铁磁性超交换^[9]。我们认为 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ 中也存在类似的交换,也就是 $\text{Ni}^{2+}(t_{2g}^6e_g^2)$ 与 $\text{Mn}^{3+}(t_{2g}^3e_g^1)$ 和 $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3)$ 离子是自旋平行的。当 Ni^{2+} 取代 Mn^{3+} 后,虽然铁磁性双交换被部分破坏,但直到 $x=0.2$ 仍能保持铁磁性。同时需要指出的

是, Ni^{2+} 离子之间是反铁磁性耦合所以当 $x=0.3$ 时, Ni 在 B 位的含量达到 15%,2 个 Ni 离子有很大机会相邻,导致了总体上铁磁性的减弱。

2.4 样品的输运特性的研究

图 5 所示为样品零场电阻率随温度的变化曲线。由图可知,电阻率随着 Ni 离子含量的增加而急速增加,同时金属-绝缘体(Metal-Insulator,MI)转变消失或向低温移动至低于测量范围。这也是由于 Ni^{2+} 的加入打破了双交换电荷转移的通道。另外,电阻率的增加也说明了 Ni^{2+} -O-Mn^{3+/4+}之间的交换没有

电荷转移,证明了 Ni-O-Mn 之间的交换作用是超交换作用。

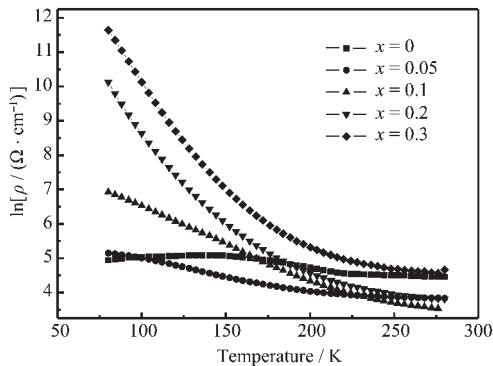


图 5 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ 的电阻率随温度的变化关系
Fig.5 Temperature dependence of resistivity of $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$

我们对低温和高温时的电阻率数据分别用 VRH(variable rang hopping)模型^[10]和 NSPH(nearest neighbor hopping of small polarons model)模型进行了拟合^[11],拟合后的化合物的电阻率与温度的关系如图 6 所示,拟合参数列在表 1 中。

VRH 的公式为: $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$

$$T_0 \text{ 可以表示为: } T_0 = \frac{\eta}{kN(E)L^3}$$

其中 η : 系数, k : 波尔兹曼常数, $N(E)$: 态密度, L : 电荷跳跃距离(carrier localization)。Mott 认为在极低的温度下,由于热激活的几率变的很小,电子跳跃有可能并不是发生在邻近的缺陷定域态之间,而是跳跃到更远一些的缺陷定域态。跳跃的平均距离随温度的降低而增加^[12]。由表 1 可以看出 $N(E)$ 的值随 x 的

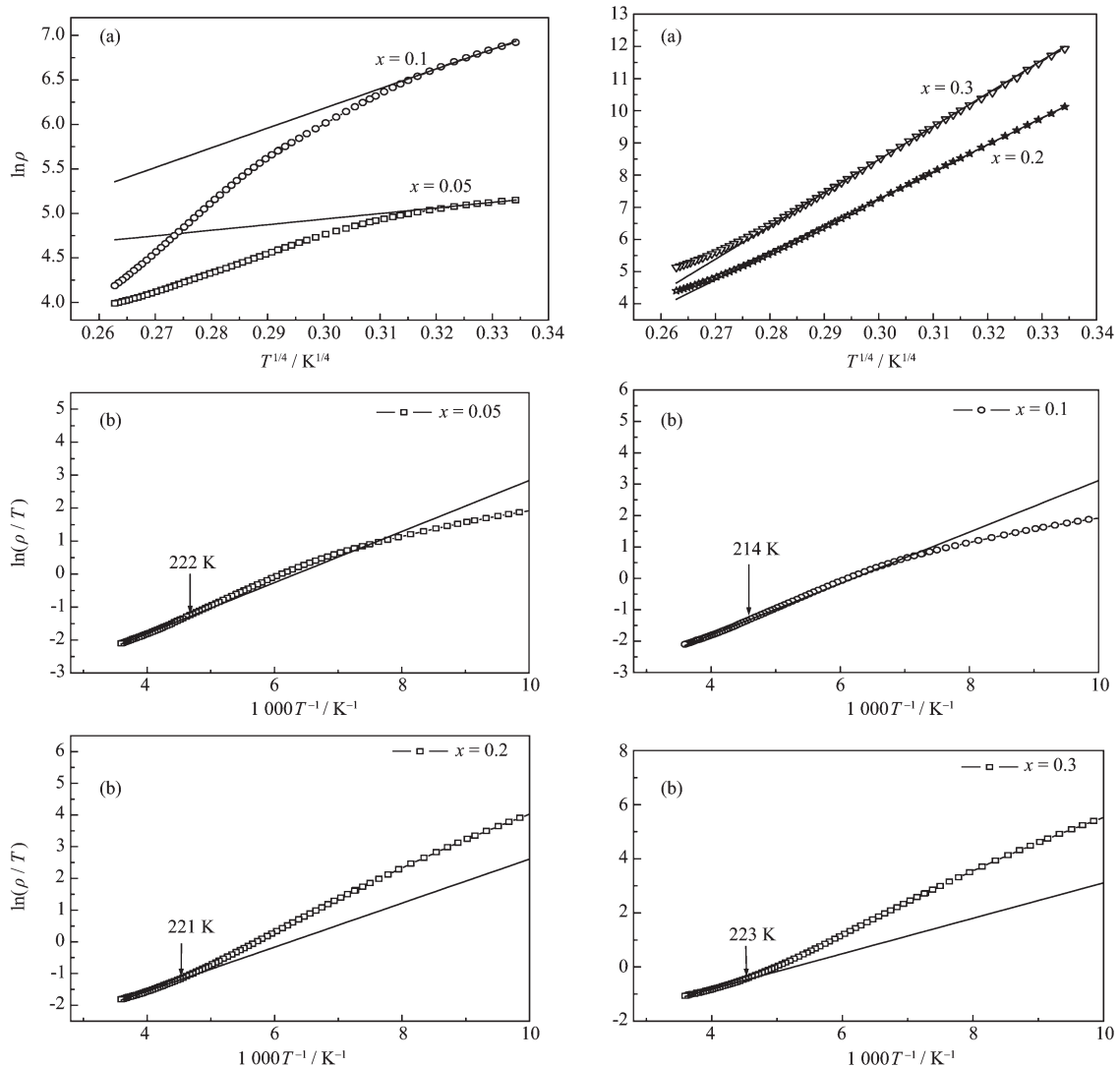


图 6 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ 电阻率的低温 VRH 拟合(a)和高温 SPRH 拟合曲线(b)

Fig.6 Resistivity at low temperature fitting to VRH rule (a), resistivity in high temperature fitting to NSPH rule (b)

增加而急速下降。这证明了样品的导电能力随 Ni^{2+} 离子的加入而逐渐降低。

NSPH 的公式为: $\rho/T = \rho_0 \exp(-E_p/K_B T)$; 其中: E_p 是极化子跳跃的特征能量, $\rho_0 = [k_B/\nu_{ph} N e^2 R^2 C(1-C)] \exp(2\alpha R)$, k_B 是波尔兹曼常数, N 是每个晶胞中的离子数量, R 是离子间的平均间距 $R=(1/N)^{1/3}$, C 是极化子占据位置的分数比, α 是电子自旋波衰减常数由电阻率数据得到, ν_{ph} 是光学极化子频率。由表 1 数据发现 E_p 随掺杂浓度的增加而增加。很明显随着 Ni^{3+} 的增加, Mn^{3+} 提供的巡游电子 e_g 减少, 导致了电阻率增加, 从而使电子跳跃需要更大的能量。

3 结 论

本工作主要研究了在层状钙钛矿结构化合物 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 中以 Ni 离子取代 Mn 离子导致的电性和磁性的变化。结果表明由于 Mn 位取代而引起的无序状态导致了体系的低温的反铁磁性交换作用、自旋玻璃态, 电荷有序和金属-绝缘体转变温度受到抑制。由于 Ni 取代 Mn 导致双交换作用通道被打破, 化合物的电阻率随 x 的增加而成倍增加。分别对高温和低温阶段的电阻率用了 Mott 的变程跳跃理论

和最近小声子极化理论来拟合。

参考文献:

- [1] Rao C N. *Chem. Matt.*, **1996**, **8**:2421~2434
- [2] Ramirez A P. *J. Phys.: Condensed Matter.*, **1997**, **9**:8171~8199
- [3] Ye S L, Song W H, Dai J M, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2002**, **248**:26~32
- [4] Fäth M, Freisem S, Menovsky A A, et al. *Science*, **1999**, **285**:1540~1541
- [5] Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B I. *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, **74**:5144~5147
- [6] Troyanchuk I O. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2001**, **231**:53~56
- [7] Alvarez I, Fernandez M T, Martinez J L. *J. Solid State Chem.*, **1997**, **134**:274~281
- [8] Greenblatt M. *Curr. Opin. Solid State Mater Sci.*, **1997**, **2**:174~183
- [9] Blasco G. *J. Phys. Chem. Solids*, **1965**, **26**:1969~1971
- [10] Rana C S, Thaker C M, Mavani K R, et al. *J. Appl. Phys.*, **2004**, **95**:4934~4940
- [11] Banejee A, Pal S, Chaudhuri B K, et al. *J. of Chem. Phys.*, **2001**, **115**:1550~1558
- [12] Ziese M, Srinithiwarawong C. *Phys. Rev. B*, **1998**, **58**:11519~11525