

液氦温区 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.15$) 体系的磁电阻弛豫效应

李 广 姜 勇 孙 霞 汤 萍 黄 真 王 胜

(中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

袁松柳

(华中理工大学物理系, 武汉 430074)

(1999 年 3 月 30 日收到)

实验上研究了液氦温区 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.15$) 单相多晶样品给定磁场下的电阻随时间的变化, 发现磁电阻随时间变化并非遵从对数规律而是呈指数型变化行为. 对这一指数型磁电阻弛豫行为的可能起因进行了讨论, 指出这是与 Mn 位上 Cu 掺杂将额外磁性杂质引入到样品中有关.

PACC: 7210; 7560

1 引 言

含稀土钙钛矿结构的 Mn 基氧化物 $\text{RE}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (RE 代表三价稀土元素, 如 La, Pr 等, A 代表二价碱土元素, 如 Ca, Sr 等) 早在 50 年代就进行了广泛地研究^[1-3], 当时研究的侧重点偏重于磁性物质方面. 40 年后, 这类氧化物再度引起人们的兴趣和关注, 一定程度上是因为在这类氧化物观察到所谓的超巨磁电阻 (colossal magnetoresistance 简称 CMR) 效应, 同时也是因为这类氧化物中含有非常丰富的物理相变内容, 如顺磁—铁磁相变、铁磁—反铁磁相变以及半导体—金属转变等^[4,5]. 目前, 人们有关 CMR 效应的研究大体上分为两大类, 一类是关于具有 CMR 效应的新材料研究, 所采用的方式大都通过元素替代的形式, 通过不同位置上用不同离子来替代, 如在母体化合物 LaMnO_3 中用其他具有不同离子半径的三价稀土元素或二价元素进行 La 位上的替代以及用其他三价元素如 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 等进行 Mn 位上的替代^[6,7]等. 通过替代, 使得具有超巨磁电阻效应的材料种类越来越多; 另一是关于巨磁电阻效应的机理.

到目前为止, 关于 CMR 效应的机理, 虽有很多理论模型提出, 但比较令人信服的还是 50 年代初由 Zener 提出的双交换理论^[8]. 在双交换理论中, 核心点是两个磁耦合: 一是同一 Mn 离子上的 t_{2g} 自旋和 e_g 电子间的铁磁性耦合, 即所谓的 Hund 耦合; 另一

是相邻的 Mn 离子间的磁耦合. 后者通过 e_g 电子在相邻 Mn 离子间的运动得以关联. 这种关联通常用电子转移积分因子 t_{ij} 来描述, $t_{ij} = b_{ij} \cos(\theta_{ij}/2)$, 其中 b_{ij} 为重叠积分因子, 其大小主要由 Mn—O 键 (包括它的键长和键角) 决定, θ_{ij} 为相邻 Mn 离子局域自旋间的夹角. 对各种替代所产生的效应大体上可分为两类, 一是改变 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子间的相对比例; 另一是产生晶格效应, 伴随着晶格效应, Mn—O 键的键长和键角均发生改变, 因此重叠积分因子 b_{ij} 将发生改变. 无论是 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 比还是 Mn—O 键, 其中的任何一个改变都会影响双交换作用, 从而影响到系统的物理性质, 但双交换作用到底是如何改变的, 这一点并不十分清楚.

为了将影响双交换作用的两个因素 (即 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 比和 Mn—O 键) 分开来考虑, 以突出主要矛盾, 最近我们以 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 巨磁电阻材料为基础, 对 Mn 位 Cu 掺杂开展了初步实验研究. 在各种过渡族元素中, Cu 元素是比较独特的. 首先是因为 Cu^{2+} 和 Mn^{3+} 的离子半径比较接近, 因此, 通常认为是很重要的晶格效应在 Mn 位上 Cu 替代研究中基本上可以完全不考虑; 其次是因为 Cu^{2+} 离子除了最外层有一个未成对电子外, 所有其他的电子均已成对, 也就是说, Cu^{2+} 离子不像 Fe 离子和 Mn 离子那样有芯自旋, 故芯自旋对双交换作用的影响在这一研究中也并不存在. 因此, Mn 位上 Cu 掺杂所产生的效应仅能归因于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 比的改变. 伴随着这一比例的改变, 实验已表明系统的物理性质发生明显的变化. 但 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子比的改变是如何影

响双交换作用的是我们近期研究的重点. 作为这方面的系列工作, 本文报道液氦温度时 Cu 掺杂样品的磁电阻弛豫行为. 基于实验, 我们从另一个角度认为, Mn 位 Cu 掺杂将额外磁性杂质引入样品中, 额外磁性杂质的存在通过其对局域 t_{2g} 自旋和 e_g 电子的影响而削弱双交换作用.

2 实验与结果

样品采用固相反应法制备, 名义组分为 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0.15$), 其制备过程类似于以前所报道的^[9]. X 射线衍射结构分析表明, 相对于未掺杂样品 ($x=0$), Mn 位上 Cu 掺杂除了引起其晶胞参数的细微变化外, 并未导致系统的单相立方钙钛矿晶体结构的改变. 电阻测量采用的是标准四引线法, 磁场由超导磁体提供, 校正过的碳玻璃温度计作为测温元件. 为消除热电势的影响, 每一温度点所对应的数据点是在对正、反电流情况下测得的数据进行平均后得到. 同时, 考虑到热弛豫效应, 与温度有关的实验数据是在降温过程中测得的. 所有采集过程由计算机控制完成.

作为例子, 图 1 给出 15% Cu 掺杂样品在零场和 6T 磁场下降温过程中测得的 R - T 曲线. 未掺 Cu

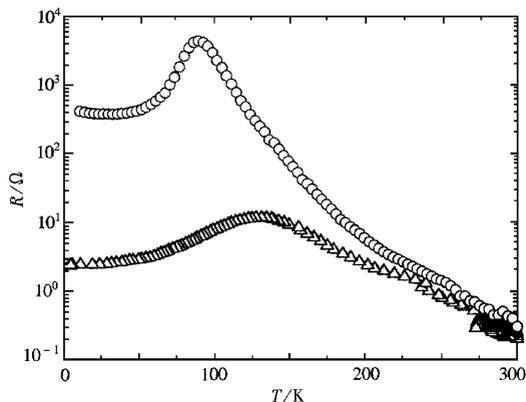


图 1 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0.15$) 样品零场(○)和 6T 磁场(△)下的 R - T 曲线

样品, 在 250 K 附近发生半导体到金属导电性质的转变. Mn 位上 Cu 掺杂引起半导体到金属导电性的转变温度向低温端移动. 对 15% Cu 掺杂, 该转变发生在 80 K 附近. 伴随着转变温度的降低, 相应于转变温度处的峰值电阻大大提高, 外加磁场引起的磁电阻效应也明显增强. 例如, 6T 外加磁场下 15% Cu 掺杂样品相对于未掺 Cu 样品最大磁电阻效应提高了近三个量级.

为了考察 Cu 掺杂所起的作用, 这里我们对 LHe 温区的磁电阻弛豫进行了仔细的实验研究. 实验结果如图 2 所示. 实验过程是: 将样品从室温冷却至 LHe 温度, 保持温度不变测量电阻随磁场的变化. 当磁场升到某个值时, 保持磁场强度不变观察磁电阻随时间的变化, 在停留一段时间后, 再继续增加磁场到下一个磁场值, 保持该值不变, 然后测量磁电阻随时间的变化行为. 依此类推, 直到外磁场达到 5 T, 然后将磁场降到零. 在我们所进行的磁电阻随时间变化测量时, 我们选择的磁场停留值分别为 0.5 T, 1.0 T, 3.2 T, 4 T 和 5 T. 从图 2 中可以看到, 对每一个磁场值, 尽管磁场保持不变, 但磁电阻随着磁场停留的时间变长而变小. 作为例子, 在图 3(a) 和 (b) 中, 分别给出磁场为 1 T 和 5 T 时的磁电阻随时间的变化. 可以看到, 尽管磁场保持不变, 但磁电阻随着停留时间的延长而大幅度下降, 仅仅在足够长的时间后, 磁电阻值才趋于保持不变.

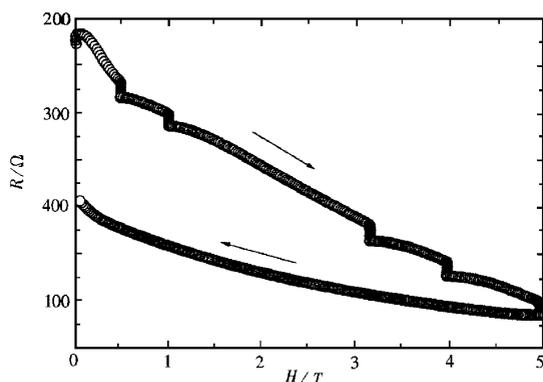


图 2 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0.15$) 样品液氦温度时的磁阻行为. 图中箭头表示升场和降场过程. 升场过程中在 0.5 T, 1.0 T, 3.2 T, 4 T 和 5 T 时各停留约 3—5 min

磁弛豫效应一般认为是能量分布由非平衡态过程趋向于平衡态过程的行为体现, 在磁性材料中普遍观察到这样的效应, 且弛豫效应在多数情况下和时间呈 $\ln t$ 的关系. 对类似系统在液氦温度所进行的磁电阻同时间关系测量中, 我们也观察到 $\ln t$ 的变化行为^[10]. 这样的行为在 CMR 材料中普遍观察到^[11, 12]. 这种对数关系既可能是低温下自旋玻璃态行为的体现, 也可能起因于具有不同磁行为的两种或两种以上的磁性集团的相互作用所致. 对于 LHe 温区, 将所测得的磁电阻弛豫效应数据如果用 R - $\ln t$ 关系来显示 (这里仅以磁场为 1 T 和 5 T 为例), 如图 3(a) 和 (b) 中插图所示. 可见, 磁电阻弛豫效应随时间的变化并不很好地遵从对数规律. 相反, 如果我们用 $\ln(R - R_0) - t$ 的形式来重现实验数据,

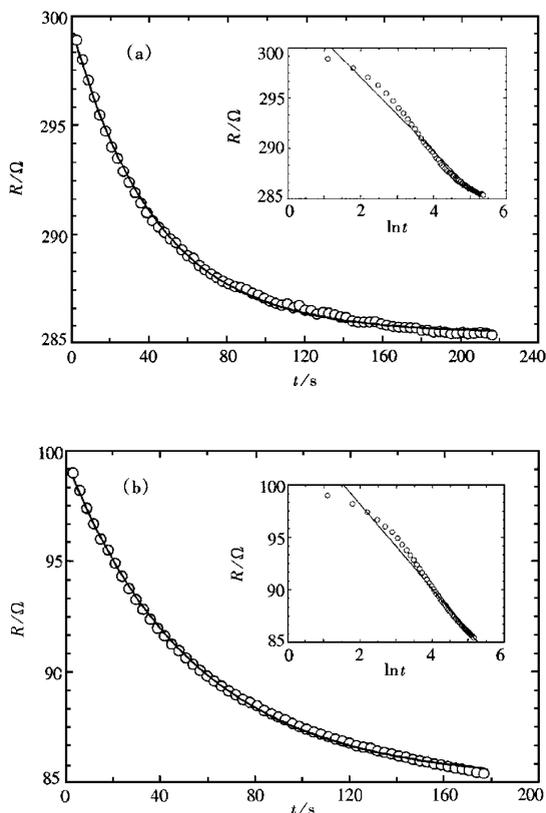


图3 15%Cu掺杂样品液氮温度时在磁场分别为1 T(a)和5 T(b)时的磁电阻随时间的变化. 图中的圆圈是实验数据, 实线是依据(1)式计算出的曲线, 图中的插图是以 $R/\Omega - \ln t$ 形式显示出的相应实验数据, 插图中的直线是为了便于和实验数据进行比较.

发现实验数据令人满意地落在一条直线上. 这意味着, 给定磁场下磁电阻随时间的变化不是遵从对数规律, 而是随时间呈指数型关系, 即

$$R = R_0 + R_1 e^{-t/\tau}. \quad (1)$$

(1)式中参数 R_0 和 τ 的物理意义是很明显的, R_0 是给定磁场下当时间趋向于无穷长时的磁电阻值, 即饱和磁电阻值, 而 τ 则为衰减时间常数. 利用这一关系, 我们对实验数据进行了拟合, 拟合曲线同实验数据叠加在一起, 如图3(a)和(b)所示, 可见, 实验数据可以基于这一关系而得到很好地拟合. 在拟合曲线时我们所用的参数为: 对1 T磁场, $R_0 = 285.5 \Omega$, $R_1 = 14.1 \Omega$, $\tau = 43 \text{ s}$, 而对于5 T磁场, $R_0 = 85.1 \Omega$, $R_1 = 14.5 \Omega$, $\tau = 54 \text{ s}$.

从上面的分析看到, 液氮温区观测到磁电阻随时间的变化并不是遵从对数规律, 而是遵从指数型关系. 对于这种指数型关系, 我们认为与Mn位上Cu掺杂将额外磁性杂质引进到样品中有关. 未掺杂Cu样品具有择优组分 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, 其中的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 具有2:1的比例, 从双交换图像考虑, 这一比例最有利于低温下 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子间的

电荷连续性转移, 从而有利于低温下 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子间的理想铁磁性耦合的产生. 因此, 在低温下系统表现为理想铁磁性有序和金属导电的共存. 当Mn位上用二价Cu离子替代后, 系统中本来所具有的择优的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 比遭到破坏. 如果此时将对双交换起支配作用的Mn离子部分仍视为具有择优的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 比, 则Mn位上Cu掺杂相当于将额外的磁性杂质引进到系统中. 额外磁性杂质本身具有局域磁矩, 来自于磁性杂质的局域磁矩会作用于对双交换起支配作用的Mn离子部分中的 t_{2g} 自旋和 e_g 电子, 使得在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子间迁移的 e_g 电子受到额外的自旋散射, 自旋散射的结果使得 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子间的铁磁性耦合得以削弱, 导致磁滞回线效应. 这一磁滞回线效应非常类似于铁磁结构中的扩散磁滞回线效应^[13], 对后者实验上已表明与磁性有关的物理量随时间的变化呈指数型规律. 对指数型滞回效应的解释也可以基于金属玻璃态中的结构弛豫图像而得到启示. 在等温条件下金属玻璃中通常观察到弛豫现象, 且物理上解释这是由于结构弛豫所致^[14]. 对有磁性杂质存在的系统, 由于来自于磁杂质的磁矩其取向是杂乱无章的, 导致其磁结构表现为自旋玻璃态行为, 在这种情况下我们可以解释观察到的指数型弛豫现象是由于磁结构弛豫所致.

总之, 通过对液氮温区的磁电阻弛豫效应的实验研究, 发现这种磁弛豫行为非常类似于铁磁结构中的扩散磁滞回线效应或者金属玻璃中观察到的结构弛豫效应. 我们认为这是由于Mn位上Cu掺杂将额外磁性杂质引入到样品中所致.

- [1] G. H. Jonker, J. H. Van Santen, *Physica*, **16** (1950), 337.
- [2] E. O. Wollan, W. C. Koehler, *Phys. Rev.*, **100** (1955), 545.
- [3] G. H. Jonker, *Physica*, **22** (1956), 707.
- [4] R. von Helmolt, J. Wecher *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993), 2331.
- [5] S. Jin, T. H. Tiefel *et al.*, *Science*, **264** (1994), 413.
- [6] G. Turilli, F. Licci, *Phys. Rev.*, **B54** (1996), 13052.
- [7] K. H. Ahn *et al.*, *Phys. Rev.*, **B54** (1996), 15299.
- [8] C. Zener, *Phys. Rev.*, **82** (1951), 403.
- [9] 孙霞、汤萍等, 科学通报, **43** (1998), 1393 [Xia Sun, Ping Tang *et al.*, *Chinese Science Bulletin*, **43** (1998), 1393 (in Chinese)].
- [10] 汤萍、孙霞等, 低温物理学报, **20** (1998), 148 [Ping Tang, Xia Sun *et al.*, *Chinese Journal of Low Temperature Physics*, **20** (1998), 148 (in Chinese)].
- [11] C. L. Canedy, K. B. Ibsen *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **79** (1996), 4546.
- [12] R. von Helmolt, J. Wecher *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995), 2093.

- [13] 廖绍彬著, 铁磁学(科学出版社, 北京, 1984), 第 12 章 [Shao-bin Liao, *Ferromagnetic Science* (Science Press, Beijing, 1984), chap. 12 in Chinese].
- [14] 郭贻诚、王震西, 非晶态物理学(科学出版社, 北京, 1984), 第 3 章 [Yi-cheng Guo, Zhen-xi Wang, *Non-crystalline Physics* (Science Press, Beijing, 1984), chap. 3 in Chinese].

MAGNETORESISTANCE RELAXATION EFFECT FOR $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.15$) SYSTEM IN LIQUID-HELIUM TEMPERATURE REGIME

LI GUANG JIANG YONG SUN XIA TANG PANG HUANG ZHEN WANG SHENG
(*Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031*)

YUAN SONG-LIU

(*Department of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074*)

(Received 30 March 1999)

ABSTRACT

The time dependence of resistance under certain magnetic fields in liquid-helium temperature regime for single-phase polycrystalline $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.15$) have been experimentally studied. It was found that the behavior does not observe the logarithm law, $R \propto \ln t$, but presents an exponent-decaying dependence instead. A possible origin for this exponent-decaying resistance relaxation was discussed in the paper. It was pointed out that the behavior is related to magnetic impurities that are introduced into the system by Cu-doping on Mn sites.

PACC : 7210 ; 7560