

$(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 体系的结构和输运性质研究*

王新燕¹⁾ 曹世勋¹⁾ 张玉凤¹⁾ 津幡健²⁾ 崔玉建³⁾ 刘永生¹⁾ 曹桂新¹⁾
西村克彦²⁾ 森克德²⁾ 敬超¹⁾ 张金仓¹⁾

¹⁾ 上海大学物理系, 上海 200436)

²⁾ 富山大学工学部, 富山 930-8555, 日本)

³⁾ 中国计量学院物理系, 杭州 310034)

(2003 年 7 月 9 日收到, 2003 年 8 月 22 日收到修改稿)

对 Ce 掺杂锰氧化物 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($x = 0-1.0$) 多晶样品的结构和输运性质系统研究的结果. 实验表明, 在低掺杂浓度下, 样品呈现完整的正交钙钛矿结构; 随掺杂浓度的增加, 有少量 CeO_2 杂相出现, 同时伴随有 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 离子两种价态的涨落和 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 混合价态的共存, Ce 掺杂导致的体系无序度增加, 使得绝缘体-金属 (I-M) 和顺磁-铁磁 (PM-FM) 转变温度向低温方向移动. 有趣的是, Ce 掺杂样品的电阻率测量 I-M 转变峰值温度 T_{IM} 较 PM-FM 转变温度 T_c 为高, 其差值 $\Delta T (= T_{\text{IM}} - T_c)$ 随 Ce 掺杂含量的增加而增加, 最大差值 ΔT 达 50K. 各样品的磁电阻则随温度的降低而增加, 在 T_c 附近 MR 达到最大值, 且随 Ce 掺杂含量增加 T_c 附近的 MR 最大值迅速增加, 达到 10⁴% 以上, 表现出很强的庞磁电阻效应. 在 $x \geq 0.7$ 时, 磁电阻效应则表现出反常减小. 整体而言, 各样品的磁特性与输运行为间有较强的关联, 电输运特性可用双交换作用模型进行很好的解释, 在高温区满足热激活模型. 最后, 在 Ce 掺杂对 T_c 和 MR 的影响机理方面进行了初步讨论.

关键词: 锰氧化物, Ce 掺杂, 晶体结构, 输运行为

PACC: 7130, 7200, 7530V

1. 引言

近年来, 锰氧化物 $RE_{1-x}T_x\text{MnO}_3$ ($RE =$ 稀土元素或 Bi, $T =$ 碱土金属元素或 Pb) 庞磁电阻材料由于具有许多奇特的电输运特性和磁特性而成为凝聚态物理的研究热点之一^[1-14]. 在绝缘体母相 LaMnO_3 中, 三价 La 离子被二价碱土离子部分替代时引入空穴, 样品表现出很强的铁磁性和金属型电导, 这种现象通常用 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 间的“双交换作用”来解释^[15]. 然而, 近年来随着关于 CMR 机理研究的深入, 人们发现仅双交换模型还不足以解释锰氧化物中出现的丰富的电输运特性和磁特性的全部. 由于 Mn^{3+} 离子间的 Jahn-Teller 效应会导致较强电子-声子耦合^[16,17], 对锰氧化物的磁性以及 CMR 效应有很大影响. 而且, 这种化合物中同时存在电荷、自旋和晶格之间的相互作用, 使得该体系的研究变得非常复杂.

在该体系中, 对不同的稀土元素和二价碱金属元素及浓度比, 体系表现出非常不同的电输运特性和磁特性, 即不同浓度所表现出的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 同时存在的混合价态对调节双交换作用和增大 CMR 效应及相关的现象是很重要的. 通常认为, 空穴载流子的浓度及其在 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ 轨道之间的跃迁是控制体系电输运特性和磁特性的两个重要因素. 为此, 人们自然想到利用四价离子替代 La^{3+} 而引入电子, 探讨电子型锰氧化物中双交换作用和巨磁电阻效应的机理问题. Das 和 Mandal 首先利用 Ce 离子替代 La^{3+} , 研究发现, 在 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 体系中即使没有二价碱土离子^[18-22], 同样出现了铁磁金属到顺磁绝缘体的转变及 CMR 效应, 而且系统中的 CMR 效应可能是 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 离子间的双交换作用引起的. 大多数研究者认为 Ce 离子进入了 A 位, 替代了 La^{3+} 离子, Wu 和 Yang 等人利用中子衍射也证实了 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.15}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 中 La, Ce 和 Ca 离子在晶体结构中处于同样的

* 国家自然科学基金(批准号: 10274049), 上海市教育委员会科技发展基金(批准号: 02AK42, 01A16)和上海市教委重点学科建设项目资助的课题.

† E-mail: sxcao@mail.shu.edu.cn. 电话: 021-66132529.

位置——钙钛矿结构的 A 位^[23],那么 Ce 离子的价态就成为决定载流子的类型、Mn 位离子的价态、以及样品中电输运特性和磁特性的重要因素.目前存在两种不同的观点:1)Das 和 Mandal 等人认为 La_{0.7}Ce_{0.3}MnO₃ 样品中 Ce 离子在 +4 价处于最稳定的状态^[18-20],Ce 离子的掺杂在体系中引入电子,在氧含量不变的情况下,CMR 效应是由 Mn³⁺/Mn²⁺ 离子间的双交换作用引起的.2)Philip 和 Kuttly^[21]对 La_{1-x}Ce_xMnO₃ (0.05 < x < 0.8) 体系的研究中用碘滴定法测量了体系中 Ce 离子、Mn 离子存在的价态.结果表明 Ce 离子处于 +3/+4 的混合价态,进一步引起 Mn 位离子的多种价态(Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺).Ce 离子的引入导致氧含量逐渐增加,体系的铁磁和金属性与 La_{1-x}Ca_xMnO₃ 类似,亦可用 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 间的双交换作用来解释.最近,Wu 等人系统研究了 La_{0.7}(Ce_{1-x}Ca_x)_{0.3}MnO₃ 体系中 Ce 离子的平均价态,结合理论计算认为对 x = 0.75 样品而言,Ce 离子的平均价态为 3.5^[24].近来 Maignan^[25],Neumeier^[26] 和 Martin^[27] 等的研究表明,空穴和电子替代引起的体系的铁磁和金属特征在本质上存在很大的差别.总之,关于 Ce 替代的研究也还是刚刚开始,有很多物理机理问题尚不清楚,因而,进一步的大量实验和理论研究是重要而迫切的.

基于人们已经对 La_{1-x}Ca_xMnO₃ 系统的电输运特性和磁特性的详尽了解,特别是所证明的在寻找高 T_c 和较大的 MR 值方面,x = 1/3 时处于最佳掺杂状态,样品表现出最高的 T_c 值和最大的 MR 效应.本文报告了作者利用在 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 母体中进行 Ce 掺杂,研究 Ce 离子替代 La³⁺ 离子对体系输运特性的影响.实验样品采用固相反应法制备,对 (La_{1-x}Ce_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ (x = 0—1.0) 多晶样品进行了系统研究.结果表明,在低掺杂浓度下,样品呈现完整的正交结构,随掺杂浓度的增加,有少量 CeO₂ 杂相出现,同时伴随有 Ce 离子 +3/+4 两种价态的涨落和 Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺ 混合价态的共存,Ce 掺杂导致的体系无序度增加和较强的抑制作用,使得 I-M 和 PM-FM 转变温度向低温方向移动.且发现 Ce 掺杂样品的电阻率测量 I-M 转变峰值温度 T_{IM} 较 PM-FM 转变温度 T_c 为高,其差值 ΔT (= T_{IM} - T_c) 随 Ce 掺杂含量的增加而增加,最大差值 ΔT 达 50K.各样品的磁电阻则随温度的降低而增加,在 T_c 附近 RM 达到最大值,且随 Ce 掺杂含量增加 T_c 附近的 MR

最大值迅速增加,达到 10⁴% 以上,表现出很强的庞磁电阻效应.在高 Ce 掺杂含量情况下,磁电阻效应则表现出反常减小.整体上而言,各样品的电输运特性可用 Zener 的双交换作用模型进行很好的解释,在高温区满足热激活模型.最后,在 Ce 掺杂对 T_c 的影响机理方面进行了初步讨论.

2. 样品和实验

实验所用 (La_{1-x}Ce_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ (x = 0—1.0) 系列多晶样品采用传统的固相反应法制备,将分析纯的 La₂O₃,CeO₂,CaCO₃ 和 MnO₂ 粉末按照名义组分精确配比,混合原料置于玛瑙研钵中进行充分研磨后,在 800℃ 进行第一次预烧,保温 12h,将得到的粉末再次充分研磨,在 12 MPa 压力下压成直径为 13 mm、厚度约 1.5 mm 的小圆片,在 1000℃ 进行第二次预烧,保温 12h,再经过研磨、压片,最后在 1300℃ 烧结 24h,即得到所需的多晶样品.所有的烧结过程均在空气气氛中进行,保温烧结后随炉冷却至室温.结构分析利用日本理学公司 Dmax/Rc 型粉末 x 射线衍射仪(Cu 靶 K_α 辐射)进行,输运和磁性测量利用美国 Q/D 公司的 PPMS-9T 物性测量系统,电阻测量采用标准的四引线法,电压测试精度为 20 nV,温度和磁场测量范围分别为 1.9—300 K 和 0—9 T,实验结果有很好的重复性.

3. 结果与讨论

3.1. Ce 离子替代体系的结构特征

样品 (La_{1-x}Ce_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ (x = 0—1.0) 的粉末 x 射线衍射实验结果如图 1 所示.从图中可以看到,对 x = 0 的样品,所有衍射峰均可用 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 正交钙钛矿结构来表征,表明样品有很好的单相结构.对未掺杂样品利用最小二乘法拟合所得的晶格参数分别为 a = 0.54434nm, b = 0.54531nm 和 c = 0.76916nm.对 Ce 替代含量为 x = 0.1 的样品,其 x 射线衍射图和未掺杂样品是一致的,表明 Ce 离子已进入 A 位,替代了 La³⁺ 离子,而且没有引起可观测到的晶体结构参数的变化.当 x ≥ 0.3 时,在正交钙钛矿结构中出现了几个新的衍射峰(图 1 中用 * 号标注),并且其强度随 Ce 掺杂含量的增加而增加.对比 CeO₂ 的 x 射线衍射实验,这些新出现的衍射峰均可按照 CeO₂ 进行指标化,说明可能有少量 CeO₂ 未

充分反应而进入结构. 然而, Yang 等人曾在研究 $\text{La}_{0.7}(\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0-1.0$) 样品时也得到同样的 x 射线衍射结果, 他们认为这些新出现的衍射峰并非 CeO_2 的杂相, 而是属于 LaCaMnO 体系不同空间群的正交结构衍射峰的一部分, 这些样品同样具有较好的 LaCaMnO 单相结构^[24]. Philip 和 Kuty 也报道了对 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 体系的类似研究, 称实验所制备样品均为单相结构^[21]. 为澄清这一点, 我们对样品进行了 SEM 观察, 通过对样品进行 EDAX 能谱分析, 发现 $x \geq 0.3$ 样品中存在少量 CeO_2 杂相. 结合上述 XRD 实验, 可以确认在 $x \geq 0.3$ 时, 样品中确实存在少量未充分反应的 CeO_2 杂相. 这与 Mitra 等人^[22]的结果是一致的, 他们在对 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 体系的研究中认为, 在固相反应法制备过程中体系的能量较低, CeO_2 很难熔化解, 不易与其他原料充分发生反应, 因而形成 CeO_2 的杂相.

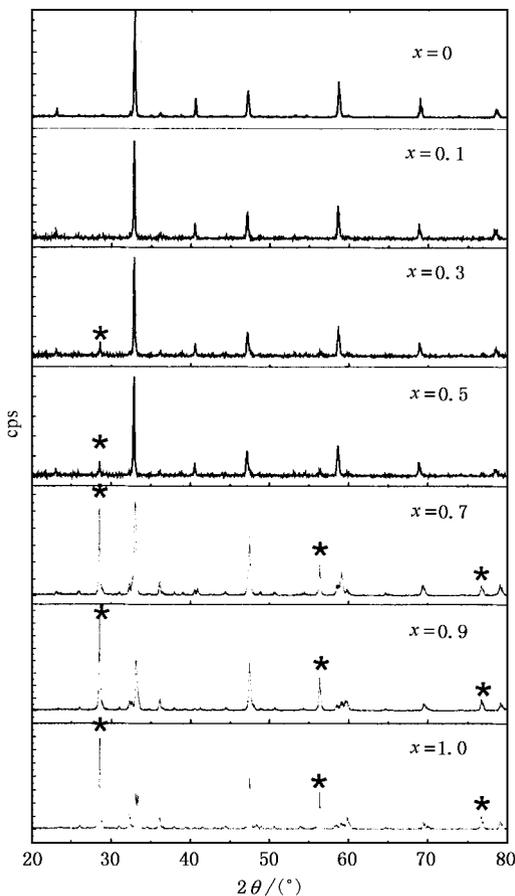


图1 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($x = 0-1.0$) 样品的 x 射线衍射图 (* 所指为 CeO_2 的衍射峰)

另一方面, 本实验样品的名义配比为 $(\text{La}_{1-x}$

$\text{Ce}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, 因 Ce 离子具有 +3 和 +4 两种价态, Ce 离子是否真正进入 La 位, 则是我们需要关注的要点之一. 考察图 1 的 XRD 结果, 可以看到, 随着 Ce 掺杂含量的增加, 样品中的正交钙钛矿晶体结构的各衍射峰位置没有可观察到的明显变化, 也就说明 Ce 掺杂并未引起体系晶体结构和晶格参数的明显改变. 实际上, 钙钛矿结构对 A 位离子半径是很敏感的, 也就是说, 只有 La^{3+} 离子被离子半径相差不多的离子替代时, 才不会引起晶体结构和晶格参数的明显变化. 对样品中 Ce 离子可能存在的 +3/+4 两种价态, 在 Ce 掺杂样品的研究中, 普遍认为 Ce 离子进入 A 位, 替代了 La^{3+} 离子. Das 和 Mandal 等人认为^[18-20], $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品中 Ce 离子在 +4 价处于最稳定的状态. Ce 离子的掺杂在体系中引入电子, 在氧含量不变的情况下, CMR 效应是由 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 离子间的双交换作用引起的. Philip 和 Kuty 对 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 < x < 0.8$) 体系的研究中用碘滴定法测量了体系中 Ce 离子、Mn 离子存在的价态^[21], 表明 Ce 离子处于 +3/+4 混合价态. Yang 等人的研究认为 $\text{La}_{0.7}(\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0.75$) 样品中 Ce 离子的平均价态为 3.5^[24]. 这些进一步引起了 Mn 位离子以 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 多种价态存在.

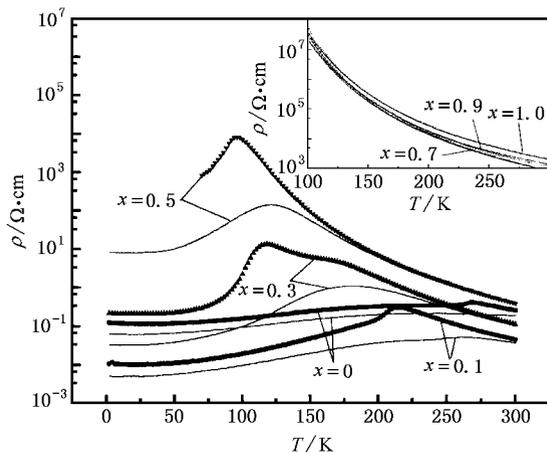


图2 样品 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($x = 0-1.0$) 的电阻率 ρ 随温度 T 的变化曲线. 实心符号为零场时电阻率的变化曲线, 点线符号代表样品在 6T 外磁场下电阻率的变化曲线 (插图为 $x = 0.7, 0.9, 1.0$ 样品在零磁场和 6T 磁场下的 $\rho-T$ 曲线)

3.2. Ce 掺杂体系的输运特性与绝缘体-金属转变

图 2 给出了 Ce 掺杂系列样品 $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($x = 0-1.0$) 的电阻率 ρ 随温度变化的实验测

量结果.从图中可以看到:对未掺杂样品 $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 在 268K 左右发生绝缘体-金属(I-M)相转变.随着 Ce 掺杂含量的增加,样品的绝缘体-金属转变温度 T_{IM} 明显地向低温方向移动.对 $x = 0.5$ 的样品, T_{IM} 已经降到了 96 K 附近.外加磁场时,各样品的电阻率均有明显的降低,表现出显著的负磁电阻效应.而当 Ce 掺杂含量进一步增加到 $x = 0.7$ 以上时,样品在整个测量温度范围内表现为绝缘体行为,样品的电阻率随温度的变化曲线相差不大,且在整个测量的温度范围内,没有 I-M 转变发生.在存在外加磁场情况下,其电阻率也没有明显的下降,磁电阻效应不太明显.这一点说明,Ce 掺杂对绝缘体-金属转变有明显的抑制作用.而且,由于样品电阻率随 Ce 掺杂量明显增加,导致在外磁场中表现为较大的磁电阻效应.由于 Ce 掺杂引起 A 位离子类型的多样性,同时 Ce 离子的价态涨落也会引起 Mn 离子价态的多样性,从而导致体系无序度的进一步增加,使铁磁有序排列只有在较低的温度下才能形成.因此随着 Ce 掺杂含量的增加,样品的绝缘体-金属转变温度向低温方向移动.

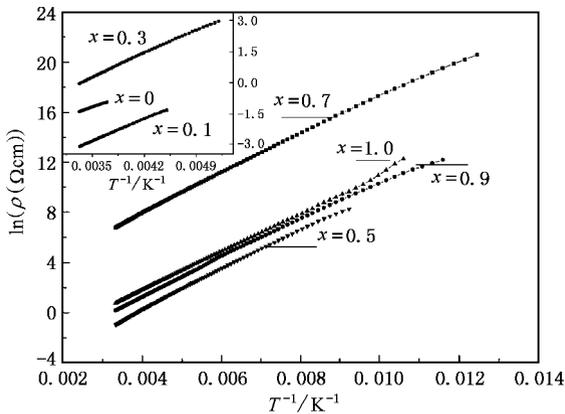


图3 $(La_{1-x}Ce_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ ($x = 0-1.0$)样品的 $\ln\rho-1/T$ 曲线

3.3. Ce 掺杂体系在高温区的热激发导电机理

在 T_c 以上的高温区,样品的电阻率呈现出典型的半导体行为.为了明显地看到这种变化,我们给出了 $\ln\rho-1/T$ 关系曲线(图3),可以看到,不同掺杂含量的样品都表现为很好的线性变化关系,即满足热激发的导电机理

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a/k_B T), \quad (1)$$

其中 E_a/k_B 对应于曲线的斜率.从图3中可以看到,所有曲线的斜率变化很小,根据计算可以得出,在顺

磁区域,各样品的激活能大约在 0.11—0.145 eV.说明不同 Ce 掺杂含量的样品中,电子输运行为没有明显的变化.

3.4. Ce 掺杂体系的磁特性及其与输运行为的关联

图4给出了 $(La_{1-x}Ce_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ ($x = 0-0.7$) 系列样品磁化强度随温度变化的测量结果,外加磁场 $H = 8 \times 10^3$ A/m.可以看到,随着温度的下降, $x = 0, 0.1$ 和 0.3 样品都发生了顺磁到铁磁(PM-FM)的转变,转变温度 T_c (对应于 dM/dT 变化率最大处的温度)随 Ce 掺杂量的增加而向低温方向移动,其转变宽度以及饱和磁化强度的大小存在一定的差别.而当 $x = 0.5$ 和 0.7 时,样品的磁化强度在 35 K 以上的温区内表现为顺磁性,然后曲线表现出稍微上升,然后下降,表明在低温下出现了反铁磁有序.

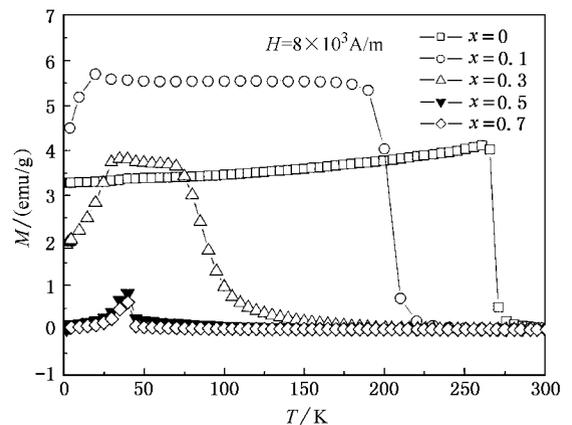


图4 $(La_{1-x}Ce_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ ($x = 0-0.7$)样品磁化强度随温度的变化

按照顺磁性的一般理论,对 $x = 0, 0.1$ 和 0.3 的样品来说,在高温处由于 Mn 离子自旋的无序排列,体系在宏观上表现为顺磁性.随着温度的降低,在 T_c 附近,样品中 Mn^{3+}/Mn^{4+} 离子开始出现自旋平行排列,磁化强度迅速增加,宏观上表现为顺磁-铁磁转变.根据双交换作用机理,在这种情况下, e_g 电子可以在自旋平行排列的 Mn^{3+}/Mn^{4+} 离子间跃迁,样品由半导体(或绝缘体)型导电行为转变为金属型导电行为.这里,外加磁场的作用则促进了 Mn^{3+}/Mn^{4+} 离子间的自旋平行排列,增加了 e_g 电子的跃迁概率,增强了金属型电导,从而在 T_c 附近表现出大的负磁电阻效应.有趣的是,对所有 Ce 掺杂样品而言,电阻率测量的 I-M 转变峰值温度 T_{IM} 较 PM 到 FM 的磁转变温度 T_c 为高,即 $\Delta T = T_{IM} - T_c > 0$,且

随 Ce 掺杂含量的增加,其差值 ΔT 增加.至 $x = 0.5$ 样品,磁测量的顺磁-铁磁转变 T_c 出现在 45 K 附近,电阻测量的金属-绝缘体转变温度 T_M 出现在 95 K 左右, ΔT 达 50 K.当 $x \geq 0.7$ 时,样品的电阻率随温度下降单调上升,呈现出绝缘体型导电行为.

对照 ρ - T 测量的实验结果,可以看到,对峰值电阻率而言,在少量的 Ce 掺杂 ($x = 0.1$) 时,样品的峰值电阻率比未掺杂样品略有降低,而随着 Ce 含量的进一步增加,峰值电阻率急剧上升.在 $x = 0.7$ 情况下,样品在 100 K 温度下的电阻率比 $x = 0.1$ 时增加近 10 个数量级. Philil 和 Kuttu 曾系统研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 < x < 0.8$) 体系电阻率的变化特征,发现随 Ce 含量的增加^[21],样品的电阻率逐渐减小.他们认为, Ce 掺杂引入的 Ce^{4+} 离子导致体系的氧含量过剩,并导致 Mn 的价态涨落 ($\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$),随 Ce 掺杂含量的增加,在 Mn^{2+} 离子存在的同时, Mn 离子处于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 价态时更为稳定,从而 $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ 对的含量多于 $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{3+}$ 对,因此在绝缘体-金属转变机理中, $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ 双交换作用超过其他的超交换作用 ($\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$) 而占据主导地位,从而降低了样品的电阻率,使 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 体系的 T_c 升高.在该体系中进行 Ca 掺杂所形成的 LaCeCaMnO 体系,在 A 位阳离子尺寸效应之外,由于电子和空穴的相互作用,使得电荷载流子湮没,导致铁磁金属态被破坏,从而样品的电阻率增加, T_c 降低.这一点与本实验的结果一致.另一方面,对照磁化强度测量结果(图 4)可以看出, $x = 0.1$ 样品铁磁区域的磁化强度略高于未掺杂样品,也就是说 Ce 掺杂增加了铁磁区域的磁性和自旋有序排列, e_g 电子在 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子间的跃迁概率增加,因而金属电导增强.而当 $x \geq 0.3$ 时,磁化强度又不断降低,影响了双交换作用的形成,导致较大的电阻率.这里电阻率测量结果与磁化测量的结果显示很好的一致性.同时 XRD 结果中也可以看到 CeO_2 杂相的出现,增强了电子输运过程中的散射,使电阻率增加.

3.5. Ce 掺杂对体系磁电阻特性的影响

图 5 给出了实验样品 ($\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x$)_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ ($x = 0-0.7$) 磁电阻随温度 T 的变化曲线.这里,磁电阻效应是按照定义

$$MR = (\rho(0) - \rho(H)) / \rho(H) \times 100\% \quad (2)$$

计算得到的.可以看到, Ce 掺杂含量对体系的磁电阻 MR 值有显著的影响.在室温(300 K)下,所有样品的磁电阻效应相对较小,且随 Ce 掺杂量的增加而减小.整体而言,各样品磁电阻随温度的降低而增加,在 T_c 附近 MR 达到最大值.当 Ce 掺杂含量从 $x = 0$ 增加到 0.5 时, T_c 附近的 MR 最大值迅速上升,达到 $10^4\%$ 以上,表现出很强的庞磁电阻效应.随 Ce 掺杂含量进一步增加到 $x = 0.7$ 以上,磁电阻效应反而减小,最大值只有 100 左右.样品的磁电阻随 Ce 掺杂含量的这些变化特征,可以从两个方面给予理解.第一,由于 Ce 对 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 掺杂造成了 A 位离子的多样性和价态涨落,造成了 Mn 位离子价态的无序度增加和自旋无序排列.在有外加磁场存在时,磁场诱导下使得自旋排列趋于一致,增加了 e_g 电子的跃迁概率,增强了金属电导,从而在 T_c 附近表现出极大的磁电阻效应.第二,当 $x \geq 0.7$ 时,磁化强度 M 随温度的变化曲线在 45 K 以下的反铁磁转变,可能是样品中 CeO_2 杂相的进一步增加所表现出来的行为.因在外加磁场时,反铁磁自旋排列变化不大,而且 $x \geq 0.7$ 样品没有发生明显的顺磁-铁磁转变,故没有明显的磁电阻效应.样品呈现出绝缘体型导电行为.

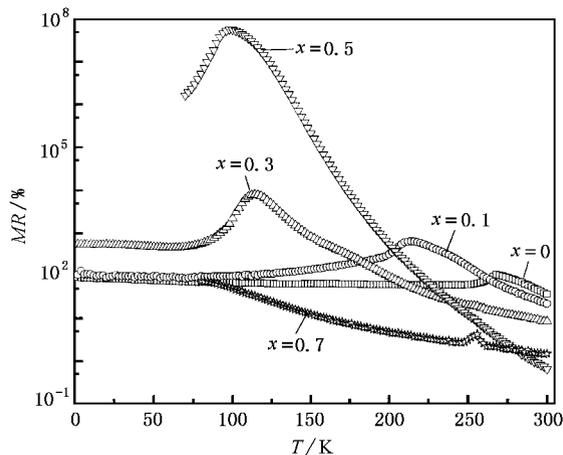


图 5 样品 ($\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x$)_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ ($x = 0-0.7$) 的磁电阻 MR 随温度 T 的变化曲线

4. 结 论

系统研究了 Ce 掺杂 ($\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x$)_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ ($x = 0-1.0$) 系列多晶样品的结构和输运特性.结果表明,在低的掺杂浓度下,样品呈现完整的正交钙钛矿

结构,Ce 离子较好地进入了晶格,随 Ce 掺杂含量的增加,有 CeO₂ 杂相出现,同时伴随有 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 两种离子价态的涨落和 Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺ 混合价态的共存.在输运特性方面,由于 Ce 掺杂导致体系无序度的增加,对 T_c 有明显的抑制作用,整体上电阻率上升.且随 Ce 替代含量的增加,在低的掺杂浓度下,样品的 I-M 和 PM-FM 转变温度向低温方向移动;在高掺杂浓度下,样品则完全表现为绝缘型导电行为.有趣的是,对本实验中 Ce 掺杂样品而言,电阻率测量的 I-M 转变峰值温度 T_{IM} 较 PM 到 FM 的磁转变温度 T_c 为高,且随 Ce 替代含量的增加,其差值 ΔT (= T_{IM} - T_c) 增加,至 x = 0.5 样品,这一差值 ΔT 达 50 K.整体而言,各样品的电输运特性可用 Zener 的双交换作用模型进行很好的解释,高温区满足热激活模型.另一方面,从体系的磁电阻效应来看,在

室温(300 K)下,所有样品的磁电阻效应相对较小,且随 Ce 掺杂量的增加而减小.各样品的磁电阻则随温度的降低而增加,在 T_c 附近 MR 达到最大值.当 Ce 掺杂含量从 x = 0 增加到 0.5, T_c 附近的 MR 最大值达到 10⁴% 之多,表现出很强的庞磁电阻效应.随 Ce 掺杂含量进一步增加到 x = 0.7 以上,磁电阻效应又表现出反常的减小.磁电阻随 Ce 掺杂含量的变化特征,可能是由于 Ce 对 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 掺杂造成了 A 位离子的多样性和价态涨落,造成了 Mn 位离子价态的无序度增加和自旋无序排列,在零磁场时样品电阻率随 Ce 掺杂而迅速增大,在外加磁场诱导下体系在 T_c 附近自旋排列趋于一致,增加了 e_g 电子的跃迁概率,增强了金属电导,从而表现出极大的磁电阻效应所致.

- [1] Chahara S, Ohno T, Kasai K and Kozono Y 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 1990
- [2] Jonker G H and Van Santen J H 1950 *Physica* **16** 337
Jonker G H 1956 *Physica* **22** 707
- [3] von Helmolt R, Wecker J, Holzapfel B, Schultz L and Samwer K 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2331
- [4] Schiffer P, Ramirez A P, Bao W and Cheong S W 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3336
- [5] Asamitsu A, Moritomo Y, Tomioka Y, Arima T and Tokura Y 1995 *Nature* **373** 407
- [6] Okuda T, Asamitsu A, Tomioka Y, Kimura T, Taguchi Y and Tokura Y 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 3203
- [7] Chen X, Wang Z H, Li R W, Shen B G, Zhou H W, Zhan W S, Chen J S and Zhang X X 2001 *Chin. Phys.* **10** 751
- [8] Xiao C T, Han L A, Xue D S and Zhao J H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1245 (in Chinese)[肖春涛、韩立安、薛德胜、赵俊慧 2003 物理学报 **52** 1245]
- [9] Wu J and Zhang S Y 2003 *Chin. Phys.* **12** 792
- [10] Lu Y, Li Q A, Di N L, Ma X, Kou Z Q, Luo Z and Zhao H 2003 *Chin. Phys.* **12** 789
- [11] Duan P, Tan G T, Dai S Y, Chen Z H, Zhou Y L and Lv H B 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2065 (in Chinese)[段 苹、谈国太、戴守愚、陈正豪、周岳亮、吕惠宾 2003 物理学报 **52** 2065]
- [12] Xi L, Ge S H, Yang X L and Li C X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 260 (in Chinese)[席 力、葛世慧、杨啸林、李成贤 2004 物理学报 **53** 260]
- [13] Liu N, Sun Y, Tong W and Zhang Y H 2001 *Chinese Journal of Low Temperature Physics* **21** 23 (in Chinese)[刘 宁、孙 勇、董

伟、张裕恒 2001 低温物理学报 **21** 23]

- [14] Dai D S, Xiong G C and Wu S C 1997 *Progress in Physics* **17** 201 (in Chinese)[戴道生、熊光成、吴思诚 1997 物理学进展 **17** 201]
- [15] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
- [16] Millis A J, Littlewood P B and Shraman B I 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 5144
Millis A J, Littlewood P B and Shraman B I 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 175
- [17] Schiffer P E, Ramirez A P, Bao W and Choeng S W 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3336
- [18] Mandal P and Das S 1997 *Phys. Rev. B* **56** 15073
- [19] Das S and Mandal P 1997 *Indian J. Phys. A* **71** 231
- [20] Das S and Mandal P 1997 *Z. Phys. B: Condens. Matter* **104** 7
- [21] Philip and Kutty T R N 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 8537
- [22] Mitra C, Raychaudhuri P, John J, Dhar S K, Nigam A K and Pinto R 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 524
- [23] Wu S Y, Yang C C, Tsao F C, Li W H, Lee K C, Lynn J W and Yang H D 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 12585
- [24] Yang H D, Chatterjee S, Chou P H, Hong I P and Lai S J 2000 *Physica B* **284-288** 1684
- [25] Maignan A, Martin C, Damay F, Raveau B and Hejtmanek J 1998 *Phys. Rev. B* **58** 2758
- [26] Neumeier J J and Cohn J L 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14319
- [27] Martin C, Maignan A, Hervieu M, Raveau B, Jirak Z, Savosta M M, Kurbakov A, Trounov V, Andre G and Bouree F 2000 *Phys. Rev. B* **62** 6442

Study of the structural and transport properties for (La_{1-x}Ce_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ system*

Wang Xin-Yan¹⁾ Cao Shi-Xun^{1)†} Zhang Yu-Feng¹⁾ Ken Tubata²⁾ Cui Yu-Jian³⁾ Liu Yong-Sheng¹⁾ Cao Gui-Xin¹⁾
Katsuhiko Nishimura²⁾ Katsunori Mori²⁾ Jing Chao¹⁾ Zhang Jin-Cang¹⁾

¹⁾(Department of Physics , Shanghai University , Shanghai 200436 , China)

²⁾(Faculty of Engineering , Toyama University , Toyama 930-8555 , Japan)

³⁾(Department of Physics , China Institute of Metrology , Hangzhou 310034 , China)

(Received 9 July 2003 ; revised manuscript received 22 August 2003)

Abstract

The structural and transport properties of the perovskite (La_{1-x}Ce_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ (0 < x < 1.0) system are systematically investigated. It is found that the compounds with smaller Ce content show orthorhombic crystal structure, while CeO₂ impurity phase appears with increasing Ce content. The fluctuations of Ce³⁺ and Ce⁴⁺ and multiple states in Mn (Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺) site induce disorder in this system and drive the metal-insulator transition temperature T_{IM} and ferromagnetic-paramagnetic transition temperature T_c to lower temperatures. Interestingly, it is seen that in these Ce-doped compounds, T_{IM} is higher than T_c and the difference $\Delta T = T_{\text{IM}} - T_c$ becomes remarkable with increasing Ce content and reaches 50 K for x = 0.5. All the samples show colossal magnetoresistance (CMR) effect around T_c and the maximum value increases with increasing Ce content; for the sample with x = 0.5, it has enhanced by six orders of magnitude larger than the undoped sample (x = 0), but it shows an abnormal decrease for the samples of x ≥ 0.7. On the whole, it is shown that the correlation between the magnetism and the transport properties can be well explained based on the double-exchange model and the thermal activation theory. The influence of Ce substitution for La in La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ system is also discussed.

Keywords : perovskite manganate, Ce doping, crystal structure, transport properties

PACC : 7130, 7200, 7530V

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274049), the Science & Technology Development Foundation of the Education Committee of Shanghai Municipality (Grant Nos. 02AK42 and 01A16) and the Shanghai Leading Academic Discipline Program.

† E-mail: sxcao@mail.shu.edu.cn, Tel: 021-66132529.