Y 替代 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 体系的结构与输运行为*

 张玉凤¹)
 张金仓¹)
 王新燕¹)
 K. Tubata²)
 曹桂新¹)
 刘永生¹)

 舒
 杨¹)
 敬
 超¹)
 N. Nishimura²)
 K. Mori²)
 曹世勋¹)

1(上海大学物理系,上海 200436)

² (Faculty of Engineering, Toyama University, Toyama 930-8555, Japan) (2003 年 5 月 26 日收到 2003 年 11 月 18 日收到修改稿)

系统研究了($La_{1-x}Y_x$)₂₃ $Ca_{1/3}$ MnO₃($0.0 \le x \le 0.3$)体系的结构和输运行为.结果表明,实验样品具有很好的单相 结构,随Y掺杂浓度的增加,金属—绝缘体(M—I)转变温度 T_{MI} 向低温区移动,对应的峰值电阻率 ρ_p 升高,对 x = 0.3样品,校未替代样品(x = 0.0)增幅达8个数量级.在外加磁场下,材料表现出很强的磁电阻效应.同时,从实验 结果出发,直接给出了输运特性与晶体结构之间的关联,并从双交换模型和可变程跃迁理论出发,对实验结果进行 了初步讨论.

1.引 言

自从混价锰氧化物 $La_{1-x}A_x$ MnO₃(A = Ca , Sr 和 Ba) 中存在巨磁电阻 (CMR) 效应被发现以来¹¹,不 仅拓展了强关联电子系统物理的研究领域,而且由 于它在磁记录、磁探测及磁传感器等方面的潜在应 用价值 使得对混价锰氧化物的输运机理和 CMR 效 应的机理研究一直是凝聚态和材料物理领域的研究 热点之一^[2—10].如所周知,该体系的母体氧化物 LaMnO₃ 是一种典型的 ABO₃ 结构反铁磁 Mott 绝缘 体 具有天然的钙钛矿晶体结构¹¹¹.当用二价碱土 金属元素 Sr Ca 和 Ba 等部分替代 La 后出现铁磁基 态 形成所谓的掺杂锰氧化物 $La_{1-x}A_x$ MnO₃(A = Ca, Sr Ba和 Pb).同时,在掺杂前后磁特性呈现由反铁 磁到铁磁行为和由半导体到金属导电行为的转变现 象,这种金属电导和铁磁行为习惯上用传统的双交 换 DE)作用机理来解释. 该机理认为, Mn 氧化物的 掺杂将引起体系价态的不平衡 使部分 Mn³⁺ 离子变 为 Mn⁴⁺ 离子 这样 Mn³⁺-O²⁻-Mn⁴⁺ 之间的电子跃迁 产生电磁耦合^[12]乃是该体系呈现反铁磁—铁磁行 为和由绝缘体到金属行为转变的根源,然而 近年来

的相关研究业已发现 DE 机理尚不能对这类材料中 的输运行为做出令人满意的解释,如高温区(T> T_c)的电阻温度关系,低温区 ρT 关系所作的定量计 算与实验值差别也很大等等.因此 相关的模型和假 设相继不断被提出 ,例如 ,Millis 等人^[13]曾用 Mn³⁺ 的 顶点氧,即 MnO 八面体在 LaO 层中的氧发生了 Jahn-Teller 畸变,来解释 Mn 氧化物体系的相关物理 现象. 后来, Hwang 等人对稀土离子掺杂的(La_{1-x} R_x)₁₇Ca₀₃ MnO₃ 体系进行了系统研究,通过固定 Mn³⁺ /Mn⁴⁺ 比率在 3/7 他们发现 CMR 体系的电磁性 质依赖于所谓的容忍因子 $t^{[14]}$. 这里 $t = (r_A + r_O)$ $(r_{Ma} + r_0), r_A$ 是 La³⁺ 和 Ca²⁺ 的平均离子半径, r₀ 是 O^{2-} 的离子半径, r_{M_n} 是 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的离子半径.随 t 的减小 Mn-O-Mn 键角减小 使得 Mn³⁺和 Mn⁴⁺ 间的电子跃迁减小 引起体系电阻的增加及相关磁 特性的改变.1998 年, Terai 等人通过改变 La 位离子 半径,用 Dv 代替 La,亦得到了类似的结论^[15].因此, La 位替代的研究一直是 Mn 氧化物强关联体系的研 究热点之一,在 Mn 氧化物体系庞磁电阻机理的研 究中具有十分重要的地位.本文报道对(La1_,Y,), $Ca_{1/3}$ MnO₃(x = 0.0-0.3)系列样品的结构和输运行

^{*} 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:01A16和02AK42)和上海市教育委员会重点学科建设 项目资助的课题。

为的系统研究结果.通过结构分析表明,样品具有很 好的单相性,随Y掺杂浓度的增加,金属—绝缘体 转变温度 T_M向低温区移动,而对应的峰值电阻率 ρ_p升高.在外加磁场下,材料表现出很强的磁电阻 效应.文中直接给出体系输运特性与晶体结构之间 的关联,并从双交换模型和可变程跃迁理论出发,对 实验结果进行了初步解释.

2. 样品与实验

($La_{1-x}Y_x$)_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃(x = 0.0—0.3)样品采用 传统的固相反应法制备.将分析纯的 La₂O₃,Y₂O₃, CaCO₃和 MnO₂粉末原料按化学计量比精确称量,混 合研磨均匀后,在1000℃空气中预烧12h,然后经研 磨压片,在1300℃温度下进行24h二次烧结,最后再 次研磨压片后,在空气中1350℃温度下烧结24h. XRD 结构分析在12kWD/max-RB 衍射仪上进行(Cu K α 辐射).输运和磁测量在 PPMS-9物性测量系统 上完成,测试温度为1.9—300K,温度测量精度为 0.01K,电压测试精度为20nV,磁场测试精度为 0.02mT.实验结果具有很好的重复性.

3. 结果与讨论

3.1. Y 替代对(La_{1-x} Y_x)₂₃ Ca_{1/3} MnO₃ 体系晶体结 构的影响

图 1 给出($La_{1-x}Y_x$)/3 $Ca_{1/3}$ MnO₃(x = 0.0-0.3) 样品 XRD 实验的典型结果.可以看到,对未替代的 样品(图1(a),x=0.0)所有衍射峰均可按La_{2/3}Ca_{1/3} MnO₃ 进行很好的指标化 表明样品具有很好的单相 性.对Y替代样品(图1(b)-(d)),在整个替代范围 内x = 0.1 - 0.3),没有可观察到的额外衍射峰出 现,表明随 γ 替代含量的增加,在本实验所进行的 替代范围内,所有样品具有很好的单相性.这里,由 于稀土元素 La³⁺ 的离子半径远大于 Y³⁺ 的离子半 径 前者的典型值为 0.115nm ,后者 Y³⁺ 为 0.094nm , 所以很自然地想到随 Y 替代含量的增加 (La_{1-x} Y_x)_{/3}Ca_{1/3}MnO₃体系相应的晶胞参数应减小.为此, 从上述 XRD 实验结果 计算了晶胞参数随 Y 替代含 量 x 的变化(图 2). 可以看到, 随替代含量 x 的增 加,各晶胞参数 a, b 和 c 均显著减小,从计算得到 的晶胞体积来看,几乎是线性减小的.具体值从x =

0.0 时 的 0.457007 nm^3 减 小 到 x = 0.3 时 的 0.44751 nm^3 ,相对减小量达 2.08%.晶胞体积明显 减小,等效于一种化学压力的变化,将影响到各原子 间键长和键角的改变,从目前为止关于锰氧化物体 系巨磁电阻物理机理的理解上,按照双交换模型,主 要是通过对 Mn—O—Mn 之间键长和键角的改变所 引起的.如所周知,任何晶体结构上的微小变化,都无 疑将影响到体系的电子输运和相关物理性能的变化.



图 1 样品 XRD 结构分析实验结果

3.2. Y 替代对(La_{1-x} Y_x)_{/3} Ca_{1/3} MnO₃ 体系输运行 为的影响

图 3 给出样品在外磁场分别为 $H = 0.0 \, 1.0 \, \pi$ 3.0T 下输运特性测量的实验结果.从这里可看到输 运特性上几个明显的 Y 替代变化特征 :首先 ,就零 场下(La_{1-x}Y_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃体系的金属—绝缘体转 变温度 $T_{\rm M}$ 而言 随 Y 替代含量 x 的增加迅速降低, $K_x = 0.0$ 的 276.9K 减小到 x = 0.3的 49.4K. 第 二 随 Y 掺杂量的增加 ,样品的室温电阻率大体上 相近,而在对应的金属—绝缘体转变温度 T_m处的 峰值电阻率 $\rho_{\rm n}$ ($T_{\rm M}$),却是大幅度增加,从x = 0.0到 x = 0.3 增幅达 8 个数量级.其三,与其他 Mn 氧 化物体系相同 ,在外加磁场下 ,样品电阻率显著降 低 对应的金属—绝缘体转变温度 T_m处的峰值电 阻率 ρ₀(T_M)很小,向高温移动.本实验所进行的最 大Y 替代浓度下(图 3(d)),在外加磁场 H = 1.0T 时 除了在 T = 31.8K 附近出现一个小的台阶响应 外 样品始终呈现绝缘体特性 没有金属—绝缘体转 变的出现.

从图 3 给出的结果出发,计算了各不同 Y 含量 样品磁电阻 MR 的变化情况(图 4),可以看到,随 Y



图 2 晶胞参数和晶胞体积 V 与 Y 替代含量 x 的变化关系



图 3 样品电阻率 p 测量的实验结果

掺杂含量的提高,磁电阻 MR 的最大峰值显著提高, 对 x = 0.3 样品的 MR 值而言,为未替代 x = 0.0 样 品的 100 余倍.这一点,可以从 Y 替代后引起 La 位 平均离子半径的变化给予理解.因 Y³⁺ 的离子半径 远小于 La³⁺ 的离子半径,使得掺杂导致了稀土离子 La³⁺和 Ca²⁺ 位的平均离子半径减小,改变了所谓的 容忍因子 $t = (r_A + r_0)(r_{Ma} + r_0)$ 值的大小,即随替 代含量的增加, t 逐渐减小,从而使得 Mn—Mn 键长 以及 Mn—O—Mn 键角发生改变,这样减少 Mn3d 轨 道电子的跃迁及相邻 Mn 离子间的铁磁耦合,使得 Mn³⁺和 Mn⁴⁺间的电子跃迁减少,引起体系电阻的 增加和电阻率峰值增加^[16,17],并导致金属—绝缘体 转变温度 $T_{\rm MI}$ 向低温区移动.从图 3 还可以看到,随 磁场增强,样品的转变温度 $T_{\rm MI}$ 逐渐向高温区移动, 在 $T_{\rm MI}$ 附近,样品的电阻率对磁场十分敏感,而在稍 高于转变温度 T_M处,电阻率相对而言对磁场的敏 感性变弱,当温度到一定值时,其电阻基本上不再随 磁场而变化.这一现象可以解释为外加磁场提高了 系统的低温磁有序化程度,使系统的铁磁耦合作用 增强,从而提高了样品的转变温度 T_M^[18].因这种材 料的磁阻峰和电阻峰的位置与磁转变温度相联 系^[19—22] 故磁阻峰也向低温区转移,这点在图 4 中 磁电阻 MR 随温度 T 的变化关系上也可表现出来.





3.3. T_M以上温区的输运特性与可变程跃迁模型

对于掺杂 Mn 氧化物 La, Ca, MnO, 体系, 众所 周知 对应于金属—绝缘体转变 伴随体系从顺磁到 铁磁相变的发生,因而转变温度 T_M和体系的居里 温度 T_c大体上一致,它同时也是体系出现巨磁电 阻效应最大峰值的位置 从图 4 看到的体系巨磁电 阻最大值随 Y 替代含量显著增加的变化特征 按照 双交换机理 在固定 Mn+3/Mn+4比时 较强的铁磁性 双交换作用对应于 Mn-O-Mn 键角接近于 180°. 当 用较小离子半径的 Y 离子替代较大离子半径的 La 离子后,致使其键角偏离 180°,导致双交换作用减 小 进而使得金属—绝缘体转变温度降低和峰值电 阻增大.相关的理论分析也已表明 除了双交换作用 外,所谓的极化子效应也将是钙铁矿 Mn 氧化物体 系金属—绝缘体转变的重要因素之一,体系在高温 区(T_M以上)的导电过程主要取决于自旋极化子的 非相干非弹性的跳变过程,电荷载流子借助于其与 局域自旋间的相互作用,并通过非弹性磁子的发射 和吸收来跳跃到它近邻位置,使得系统表现为可变 程跃迁的绝缘型导电过程.而在低温区($T_{\rm M}$ 以下), 体系进入铁磁态以后,载流子因所受自旋散射的明 显减少 导致电阻率下降并表现出金属型的导电行

为 ,即上述两种导电过程的竞争导致了金属—绝缘 体转变的发生.

为了看到 $T_{\rm MI}$ 以上导电过程在 Y 替代 Mn 氧化物体系的详情,从可变程跃迁模型出发,我们对实验结果进行了粗略拟合,图 5 直接给出 $\ln \rho = 1/T^{1/4}$ 的关系曲线,内插图是对 x = 0.0 和 0.1 样品高温区的放大.可以看到,对未替代样品(x = 0.0),两者具有很好的线性关系,随 Y 替代含量的增加,对 x = 0.1和 0.2 样品,曲线在高温区线性关系较好,但接近低温区时,出现偏离线性的现象,曲线略有下降.就整体上而言,所有样品在高温区与可变程跃迁模型基本保持较好的一致性^{5 23 241}.



图 5 样品 ln ρ 与 1/T^{1/4} 拟合关系曲线

3.4. 金属—绝缘体转变与结构之间的关联

为看到 Υ 替代所引起晶体结构的变化对体系 金属—绝缘体转变和顺磁—铁磁相变之间的影响, 我们直接给出体系金属—绝缘体转变温度 T_M与晶 胞体积 V 之间的关系曲线 ,见图 6. 可以看到 ,对于 较大的晶胞体积,对应有较高的 T_m值.仔细考察相 关 Mn 氧化物体系,对系列稀土离子及其他阳离子 的 La 位替代,在所谓的最佳正比配比 1/3 情况下, 对应大离子半径(相应于大的晶胞体积)就有着较高 的金属—绝缘体转变温度 T_m ,亦即这将是 Mn 氧化 物体系的共有特点之一[14 25 26].如上所述,这一点从 双交换摸型来看,主要是由于 Y³⁺ 的离子半径远小 于 La³⁺ 的离子半径,导致 La 位的平均离子半径减 小 使得所谓的容忍因子 t 减小 引起 Mn—Mn 键长 和 Mn—O—Mn 键角发生改变,减少了 Mn3d 轨道电 子的跃迁及相邻 Mn 离子间的铁磁耦合 使得 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 间的电子跃迁减少 最终在随 Y 替代含量增

加过程中(晶胞体积减小时),导致金属—绝缘体转 变温度 T_M向低温区移动,即在与体系结构的关系 中 表现为小的晶胞体积具有低的 T_M值,较大的晶 胞体积对应较高的 T_M值.



图 6 样品金属—绝缘体转变温度 T_M与晶胞体积 V 的关系曲线

4.结 论

系统研究了($La_{1-x}Y_x$)_{/3} $Ca_{1/3}$ MnO₃(x = 0.0—

- [1] Helmholt R V, Wecker J, Holzapel B, Schultz L and Samwer K 1993 Phys. Rev. Lett. 71 2331
- [2] Pradhan A K , Roul B K , Wen J G , Ren Z F , Muralidhar M , Dutta P , Sahu D R , Mohanty S and Patro P K 2000 Appl. Phys. Lett. 76 763
- [3] Jin S, O 'Bryan H M, Tiefel T H, McCormack M and Rhodes W W 1995 Appl. Phys. Lett. 66 3
- [4] Yuan S L , Zhao W Y , Zhang G O , Tu F , Peng G , Liu J , Yang Y P , Li G , Jiang Y , Zeng X Y and Tang C Q 2000 Appl . Phys. Lett. 77 4398
- [5] Ravindranath V, Ramachandrarao M S, Rangarajan G, Lu Y F, Klein J, Klingeler R, Uhlenbruck S, Üchner B and Gross R 2001 Phys. Rev. B 63 184434
- [6] Chen X , Wang Z H , Li R W , Shen B G , Zhao H W , Zhan W S , Chen J S and Zhang X X 2001 Chin . Phys. 10 751
- [7] Jaime M , Lin P , Chun S H and Salamon M B 1999 Phys. Rev. B 60 1028
- [8] Liu N, Sun Y, Tong W and Zhang Y H 2001 Chin. J. Low Temp. Phys. 23 1 (in Chinese) [刘 宁、孙 勇、童 伟、张裕恒 2001 低温物理学报 23 1]
- [9] Hirota K, Nishizawa A and Endoh Y 1998 J. Magn. Magn. Mater. 177 864
- [10] Dai D S, Xiong G C and Wu S C 1997 Prog. Phys. 17 201 (in Chinese)[戴道生、熊光成、吴思诚 1997 物理学进展 17 201]
- [11] Goodenough J B , Lago J M and Landolt-Boornstein T 1970 New Series vol III/4a(Berlin Springer)

0.3 体系的结构和输运行为 结果表明 样品具有很 好的单相结构,随Y掺杂浓度的增加,金属—绝缘 体转变温度 T_M向低温区移动 ,而对应的峰值电阻 率 $\rho_{\rm p}$ 升高.在外加磁场下,材料表现出很强的磁电 阻效应.同时,直接给出了体系输运特性与晶体结构 之间的关联 并从可变程跃迁理论出发 对实验结果 进行了拟合 表明在 $T_{\rm M}$ 以上的高温区 , $\ln \rho$ 与 1/ $T^{1/4}$ 表现出较好的线性行为.另一方面,从双交换模型出 发,对实验结果给予了初步解释.对Y替代而言,由 于 Y³⁺ 较 La³⁺ 的半径小,使得体系的容忍因子 t 减 小 引起 Mn—Mn 键长和 Mn—O—Mn 键角发生改 变 减少了 Mn 3d 轨道电子的跃迁及相邻 Mn 离子 间的铁磁耦合,使得 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 间的电子跃迁减 少 使得在随 Y 替代含量增加过程中 ,导致金属— 绝缘体转变温度 T_m向低温区移动.其结果对 Mn 氧 化物强关联体系物理机理的理解提供了重要的实验 资料.

- [12] Zener C 1951 Phys. Rev. 82 403
- [13] Millis A J, Shraiman B I and Mueller R 1995 Phys. Rev. Lett. 74 5144
- [14] Hwang H Y , Cheong S W , Radaelli P G , Marezio M and Batlogg B 1995 Phys. Rev. Lett. 75 914
- [15] Terai T, Kakeshita T, Fukuda T and Saburi T 1998 Phys. Rev. B 58 1028
- [16] Fontouberta J, Martinez B, Seffer A, Pińol S, García-Muňoz J L and Obradors X 1996 Phys. Rev. Lett. 76 1122
- [17] Wu J, Cao Q Q, Gu K M, Li Q L, Wang L, Zhang H C, Du Y W and Zhang S Y 1999 Acta Phys. Sin. 48 370 (in Chinese)[吴 坚、曹庆琪、谷坤明、李启亮、王 亮、张鸿才、都有为、张世远 1999 物理学报 48 370]
- [18] Mahendiran R, Tiwary S K, Raychaudhuri A K and Ramakrishnan T V 1996 Phys. Rev. B 53 3348
- [19] Xiao C T, Han L A, Xue D S, Zhao J H, Kunkel H and Williams G 2003 Acta Phys. Sin. 52 1245 (in Chinese)[肖春涛、韩立 安、薛德胜、赵俊慧、Kunkel H and Williams G 2003 物理学报 52 1245]
- [20] Chahara K I, Ohno T, Kasai M and Kozono Y 1993 Appl. Phys. Lett. 63 1990
- [21] Jin S , McCormack M , Tiefel T H and Ramesh R 1994 J. Appl. Phys. 76 6929
- [22] Xu M X and Jiao Z K 1998 Acta Phys. Sin. 47 1007 (in Chinese) [徐明祥、焦正宽 1998 物理学报 47 1007]

[24] Chen Y, Sun X, Huang Z, Tang P, Li G, Wang S, Li Z M, Chen Z Y and Yuan S L 1998 Chin. J. Low Temp. Phys. 20 62 (in Chinese)[陈 岳、孙 霞、黄 真、汤 萍、李 广、王 胜、 刘智民、陈治友、袁松柳 1998 低温物理学报 **20** 62]

- [25] Biswas A, Raychaudhuri A K, Arulraj A and Rao C N 1998 Appl. Phys. A 66 1213
- [26] Coey J M D , Viret M and Ranno L 1995 Phys. Rev. Lett. 75 3910

Studies on the structure and transport properties for Y-doped La_{2/3}Ca_{1/3} MnO₃ perovsksite manganate *

Zhang Yu-Feng¹) Zhang Jin-Cang¹) Wang Xin-Yan¹) K. Tubata²) Cao Gui-Xin¹)

Liu Yong-Sheng¹) Shu Yang¹) Jing Chao¹) N. Nishimura²) K. Mori²) Cao Shi-Xun¹)

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

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

(Received 26 May 2003 ; revised manuscript received 18 November 2003)

Abstract

The structure and transport properties of perovskite ($La_{1-x} Y_x)_{2/3} Ca_{1/3} MnO_3$ ($0 \le x \le 0.3$) systems are systematically investigated. It is found that all the compounds show a single phase structure. With the increase of Y^{3+} doping content the metal-insulator transition temperature T_{MI} (M—I) shifts to lower temperatures. While the relevant resistance peak ρ_p is sharply increased, for the sample of x = 0.3, it has been enhanced by eight orders of magnitude larger than the non-doped sample (x =0.0). In these materials a large magnetoresistance effect has been observed under an external magnetic field. At the same time, it is also directly shown that the correlation between the transport properties and the variation of crystal structure from the experiment result. Based on the double-exchange model and the variable-range-hopping (VRH) theory, the mechanism of the influence of Y-doping for La in La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ systems is also discussed.

Keywords : $La_{2/3} Ca_{1/3} MnO_3$ perovsksite manganese , Y-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 from the Shanghai Education Commission, China Grant Nos. 01A16 and 02AK42), and the Shanghai Leading Academic Discipline Program.