

# 钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0.04, 0.1$ ) 的两类磁电阻现象<sup>\*</sup>

谈国太<sup>1)</sup> 陈正豪<sup>1)</sup> 章晓中<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

<sup>2)</sup> 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2004 年 3 月 12 日收到, 2004 年 4 月 9 日收到修改稿)

$\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.04, 0.1$ ) 是一种具有钙钛矿结构的电子掺杂型锰氧化物. 实验结果表明: 在这种锰氧化物中同时存在庞磁阻 (CMR) 效应和低场磁电阻 (LFMR) 效应. 在整个实验温度范围 (5—300 K), LFMR 随温度升高而发生了如下变化: 出现—消失—出现. 在 LFMR 消失的温度又恰好能观察到明显的 CMR. 对其原因给予了解释.

关键词: 庞磁电阻, 低场磁电阻, La-Te-Mn-O

PACC: 7530V

## 1. 引 言

自上世纪 90 年代以来, 凝聚态物理学中的重要分支——强关联电子系统和钙钛矿氧化物物理——因在钙钛矿锰氧化物 (如  $\text{LaMnO}_3$ ) 中掺杂二价碱土金属离子 (如  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  等) 所展示的庞磁电阻 (colossal magnetoresistance, CMR) 效应而再次激起人们的广泛研究热潮<sup>[1-4]</sup>. 这类掺杂锰氧化物具有新颖的电子输运和自旋输运特性, 其 CMR 效应很好地体现了强关联电子系统中电荷、自旋和轨道等自由度间的相互耦合与竞争, 是这类掺杂锰氧化物的一种内禀特性 (intrinsic property)<sup>[5]</sup>. CMR 极大值通常出现在金属-绝缘性转变和居里温度 ( $T_c$ ) 附近, 这一显著特征能在双交换 (double exchange, DE) 作用模型<sup>[6]</sup> 的框架下得到很好的解释. 另一方面, 与 CMR 效应主要存在于高场 (约 T 量级) 相比, 在这类掺杂锰氧化物中还发现存在另一种更具应用性的磁电阻现象——低场磁电阻效应 (low-field magnetoresistance, LFMR)<sup>[7]</sup>, 它的突出特征是在低的外磁场下 ( $H \sim 10^{-3} - 10^{-2}$  T) 可获得大的磁电阻变化率 (magnetoresistance ratio, MR). 大量的实验结果指出明显的 LFMR 仅存在于包括薄膜、块材及超微

粉末等多晶样品中<sup>[8-12]</sup>, 这表明晶界在其中起着决定性的作用, 暗示了 LFMR 是一种外在的磁输运现象<sup>[13]</sup>, 有着不同于 CMR 的物理机理. Li 等人<sup>[10]</sup> 曾提出多晶样品中的 LFMR 来源于晶界处自旋极化散射 (spin polarized scattering, SPS), 但 Hwang 等人认为来源于晶粒间自旋极化隧穿 (spin polarized intergrain tunneling, SPT)<sup>[8]</sup>. 相比之下, SPT 近年来更受人关注, 被认为是产生 LFMR 的主要机理<sup>[14, 15]</sup>.

目前无论是对掺杂锰氧化物的 CMR 还是 LFMR 研究, 绝大多数是集中在二价碱土金属元素如 Sr, Ca, Ba 等掺杂的锰氧化物, 这是一种空穴型掺杂. 而对四价如 VI 族元素  $\text{Ce}^{[16]}$ ,  $\text{Te}^{[17]}$  或五价如 V 族元素  $\text{Sb}^{[18]}$  等电子型掺杂的锰氧化物则研究较少, 特别是 LFMR, 更鲜有报道. 本文报道了 Te 掺杂钙钛矿锰氧化物  $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.04, 0.1$ ) 中共存的 CMR 和 LFMR 现象, 实验发现 LFMR 不仅在低温 ( $< T_c$ ) 也同时在室温下存在, 这在 Sr, Ca 等掺杂的锰氧化物尚未见报道. 此外, 对 CMR 和 LFMR 共存的原因在文章中亦给予了分析.

## 2. 实 验

$\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.04, 0.1$ ) 多晶样品由固相

\* 国家基础研究重大项目基金 (批准号: G1998061412) 和中国博士后基金资助的课题.

† E-mail: xxzhang@tsinghua.edu.cn; 电话: 010-62773999.

反应法制备<sup>[17]</sup>,样品的  $x$  射线衍射数据由 DMAX2400 的  $x$  射线衍射仪利用  $\text{CuK}\alpha$  线测得,表面形貌用 JSM-6301F 型扫描电子显微镜观察,磁、电特性的测量是在 MPMS-7 型超导量子磁强计(SQUID)上完成的,电阻则用标准四探针法测量,氧含量及阳离子价态等,已在文献[17]中报道过, $\text{Te}$  具有 +4 价态, $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$  是一种电子掺杂型 CMR 氧化物。

### 3. 结果及分析

图 1 是  $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$  样品的  $x$  射线衍射(XRD)数据和 SEM 形貌图.其中图 1(a)还给出了用 DBW-9411 程序精修后的 XRD 结果,精修的结果表明  $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$  样品具有畸变的钙钛矿结构(空间群为  $R\bar{3}CH$ ).图 1(b)展示了  $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$  样品具有多孔结构,且表面小尺寸颗粒较多,分布也较均匀.经测量,样品表面颗粒的平均尺寸约  $0.3 \mu\text{m}$ ,这种颗粒尺寸的多晶样品已证实具有 LFMR<sup>[19]</sup>.

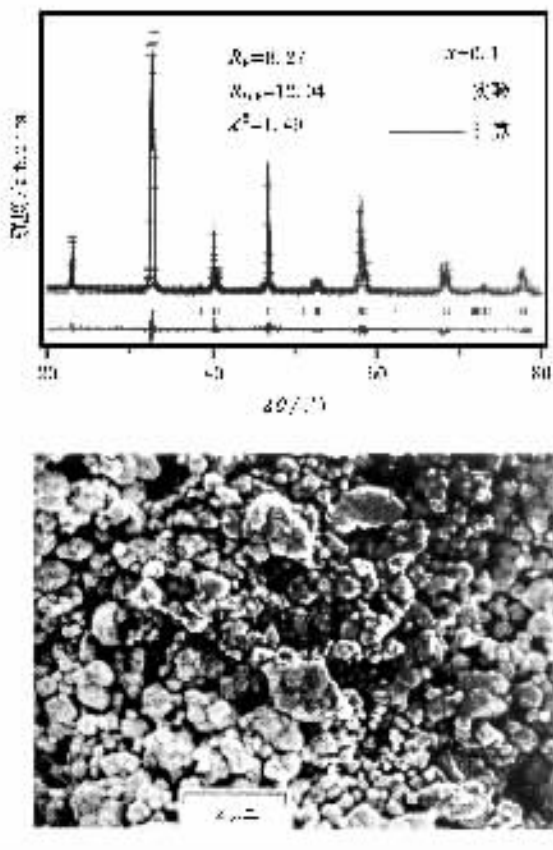


图 1  $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$  样品的  $x$  射线衍射数据(a)和 SEM 形貌图(b)

为了研究  $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$  多晶样品的磁电阻效

应,测量了样品的电阻率( $\rho$ )随外磁场( $H$ )的变化关系,结果如图 2(a)和图 3(b)所示.图 2(a)是  $\text{La}_{0.96}\text{Te}_{0.04}\text{MnO}_3$  样品在 5 K 至室温间多个温度下的  $\rho$ - $H$  曲线,这些曲线很明显地反映出电阻率随外磁场变化的两种不同特点.如在 5 和 20 K 等低温情况下,样品的电阻率除在高场部分随外磁场的增强而线性递减外,在低场部分( $< 1 \text{ T}$ )则非线性陡降,这与 Hwang 等人<sup>[8]</sup>在  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  多晶样品中观察到的结果一致,表明  $\text{La}_{0.96}\text{Te}_{0.04}\text{MnO}_3$  样品确实存在 LFMR.考虑到  $\text{La}_{0.96}\text{Te}_{0.04}\text{MnO}_3$  的  $T_C = 201 \text{ K}$ (对  $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$ ,  $T_C = 240 \text{ K}$ )<sup>[20]</sup>,则图 2(a)的结果进一步表明  $\text{La}_{0.96}\text{Te}_{0.04}\text{MnO}_3$  在远大于  $T_C$  的高温如 250 K 甚至室温(300 K)下也存在低场磁电阻效应.这明显有别于  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  多晶样品的对应情形,在文献[8]中,Hwang 等人没有发现多晶样品在  $T > T_C$  时存在 LFMR.不过, $T_C$  以上温度的 LFMR 在  $\text{Pr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$  中也被观察到,但在  $T_C$  以下温度  $\text{Pr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$  也没有 LFMR<sup>[21]</sup>.

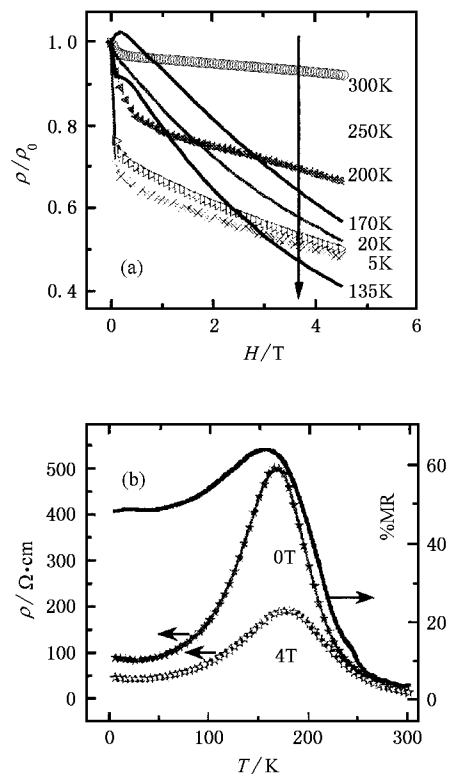


图 2  $\text{La}_{0.96}\text{Te}_{0.04}\text{MnO}_3$  样品 (a)归一化电阻率-外磁场关系;(b)在 4 T 外磁场作用下电阻率和磁电阻变化率随温度的变化关系

如用  $H_{LF}$  标记在  $\rho$ - $H$  曲线中低场非线性部分与

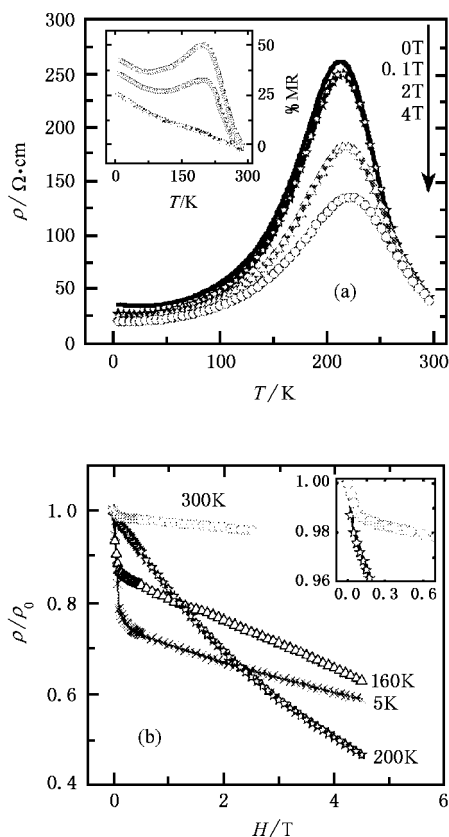


图3  $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$  样品 (a)在不同外磁场作用下电阻率-温度关系 (b)归一化电阻率-外磁场关系.插图分别是磁电阻变化率-温度曲线和相应的局部放大图

高场线性部分相交处磁场值.根据图 2(a)的结果,可得到  $\text{La}_{0.96}\text{Te}_{0.04}\text{MnO}_3$  在  $T = 5, 20, 250, 300$  K 时,  $H_{\text{LF}}$  分别为 0.27, 0.27, 0.5 和 0.4 T, 在  $H = H_{\text{LF}}$  时,  $\text{La}_{0.96}\text{Te}_{0.04}\text{MnO}_3$  相应的磁电阻变化率(定义  $\text{MR} = [\rho(0) - \rho(H)]/\rho(0)$ ,  $\rho(0)$  和  $\rho(H)$  分别是磁场为零和  $H$  时的电阻率)分别为 33%, 31%, 18% 和 3%. 毫无疑问, 3% 的室温低场 MR 展示了应用  $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$  材料的潜在优势.

此外, 在图 2(a) 中还存在另一类如  $T = 135, 170$  和 200 K 时的  $\rho$ - $H$  曲线, 显然在这些温度下, 观察不到  $\text{La}_{0.96}\text{Te}_{0.04}\text{MnO}_3$  的 LFMR. 为分析这些温度下  $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$  的磁电阻行为, 测量了样品的电阻率 ( $\rho$ ) 随温度 ( $T$ ) 的变化关系, 结果如图 2(b) 和图 3(a) 所示. 图 2(b) 是  $\text{La}_{0.96}\text{Te}_{0.04}\text{MnO}_3$  样品在零场和 4 T 下的  $\rho$ - $T$  曲线及相应的 MR- $T$  关系, 图中的结果清楚显示了在 130 到 200 K 温区,  $\rho$ - $T$  曲线出现单峰, 表明样品在该温区发生了金属-绝缘态相变. 相变温度  $T_{\text{MI}}$  定义为峰值电阻率  $\rho_{\text{max}}$  对应的温度, 在 0

和 4 T 下分别为 165 和 177 K. 当施加 4 T 场作用时,  $\rho_{\text{max}}$  陡然下降, 反映了  $\text{La}_{0.96}\text{Te}_{0.04}\text{MnO}_3$  在该温区具有明显的 CMR 效应, 最大的 MR = 63%.

CMR 和 LFMR 同样共存于  $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$  多晶样品中. 图 3(a) 是  $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$  样品在 0, 0.1, 2 和 4 T 下的  $\rho$ - $T$  曲线及相应的 MR- $T$  关系(见插图). 大幅降落的  $\rho_{\text{max}}$  及具有峰值的 MR- $T$  曲线很直观地显示了样品在 2 和 4 T 高场下具有明显的 CMR 效应. 然而在 0.1 T 低场下,  $\rho$ - $T$  曲线变化很小, 观察不到明显 CMR 效应. MR 甚至在整个实验温区都是随  $T$  升高而单调下降, 这可能与多晶样品中存在的晶界有关, 即弱的外场不足以克服晶界对相邻晶粒间磁交换耦合作用的破坏, 以至于观察不到明显的 CMR 效应. 反之在低场下能观察到明显的 LFMR, 图 3(b) 的结果表明  $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$  在  $T < T_{\text{MI}} (= 210 \text{ K}, H = 0 \text{ T})$  温区存在的 LFMR 直到近 200 K 时才消失, 温度范围远超过  $\text{La}_{0.96}\text{Te}_{0.04}\text{MnO}_3$  的相应情况. 与  $\text{La}_{0.96}\text{Te}_{0.04}\text{MnO}_3$  相似的是,  $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$  的 LFMR 消失后, 在高温如 300 K 时又重新出现(见图 3(b) 的插图), 室温下  $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$  在  $H_{\text{LF}} = 0.1 \text{ T}$  时的 MR = 2.3%.

可见, 在  $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$  多晶样品中不仅存在 CMR 也存在 LFMR. 更有趣的是 LFMR 在整个实验温度范围(5—300 K)发生了如下变化: 出现—消失—出现, 而在 LFMR 消失的温区( $\sim T_{\text{MI}} - T_{\text{C}}$ )又恰好能观察到明显的 CMR, 这意味着在  $\sim T_{\text{MI}} - T_{\text{C}}$  温区的 LFMR 效应可能被 CMR 效应掩盖. 根据 DE 机理, CMR 在  $T_{\text{MI}}$  和  $T_{\text{C}}$  附近最为显著<sup>[6]</sup>, 而在  $T \ll T_{\text{MI}}$  的低温区, 样品尤其是多晶样品的磁电阻对晶界和磁畴边界<sup>[4]</sup>很敏感. Hwang 等人<sup>[8]</sup>的研究表明: 多晶中磁畴基本上与晶粒重合, 电子在晶粒边界间存在 SPT. 我们的实验结果也表明低温低场下的磁电阻主要源自 SPT, 一方面, 在磁畴明显改变取向的外场范围内, 电阻率光滑地随外场变化(见图 2 至图 4); 另一方面, 根据 SPT 模型<sup>[22]</sup>,  $\text{MR}(\Delta\rho/\rho)$  能用下面的方程拟合:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = - \left( \frac{JP}{4k_{\text{B}}T} \right) [m^2(H, T) - m^2(0, T)], \quad (1)$$

式中  $J$  是晶粒间交换常数,  $P$  为电子极化率,  $m$  为饱和磁化强度归一化了的磁化强度(图 4 中指  $M/M_{2T}$ ). 图 4 给出了  $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.04, 0.1$ ) 样品在 5 K 时的 MR 和  $m^2$  随  $H$  的变化曲线. 显然, MR 和  $m^2$  在低场下基本上满足线性关系, 表明样品

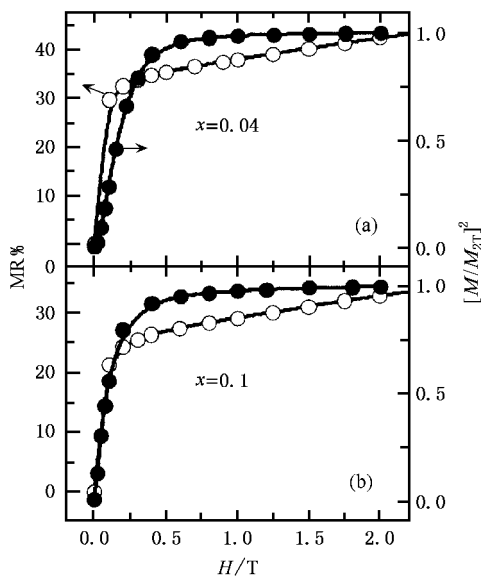


图4  $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.04, 0.1$ ) 样品的磁电阻变化率及归一化磁化强度随外磁场的变化关系

的实验数据基本上符合 SPT 模型. 至于在  $T > T_C$  情况下的 LFMR, 也可能是源自 SPT 的主要贡献. 电子自旋共振 (electron spin resonance, ESR) 测量结果暗示在  $T > T_C$  情况下,  $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$  样品在顺磁基态中存在铁磁团簇<sup>[20]</sup>. 因而一些近邻的铁磁团簇中自然也就存在晶粒间 SPT. 可以预见, 随温

度升高, LFMR 会随铁磁团簇的越来越少而变得越来越弱, 这与图 2(a) 和图 2(b) 的结果一致. 可见, 随温度从 5 K 升到室温 (300 K),  $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$  样品的磁电阻先是由晶界处的 SPT 机理主导, 之后随外场的增强, SPT 机理被 CMR 机理掩盖, 直到样品发生了磁相变, CMR 机理受到破坏, SPT 机理又得以起主要作用, 但此时的 SPT 因铁磁团簇逐渐减少而变得越来越弱, 直至完全消失.

## 4. 结 论

总之,  $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.04, 0.1$ ) 多晶样品是一种具有畸变钙钛矿结构的电子掺杂型锰氧化物, 在这种锰氧化物中发现同时存在 CMR 和 LFMR. 最大的 CMR 值出现在  $\sim T_M - T_C$ , 且  $\text{La}_{0.96}\text{Te}_{0.04}\text{MnO}_3$  的最大 MR 比  $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$  高, 在 4 T 场下为 63%. 而在  $T \ll T_M$  和  $T > T_C$  温区, 两样品都观察到明显的 LFMR, 甚至在室温下,  $\text{La}_{0.96}\text{Te}_{0.04}\text{MnO}_3$  和  $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$  的 MR 分别达到 3.0% ( $H_{LF} = 0.4\text{T}$ ) 和 2.3% ( $H_{LF} = 0.1\text{T}$ ). 以上实验结果反映了  $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$  中存在两种产生磁电阻效应的主要机理, 即导致 CMR 效应的 DE 作用和导致 LFMR 的 SPT 机理, 而 SPT 机理在  $\sim T_M - T_C$  温区被 CMR 机理掩盖.

- [1] Jin S *et al* 1994 *Science* **264** 413
- [2] Coey J M D *et al* 1999 *Advances in Physics* **48** 167
- [3] Dagotto E, Hotta T and Moreo A 2001 *Physics Reports* **344** 1
- [4] Salamon M B and Jaime M 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 583
- [5] Coey J M D 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 5576
- [6] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
- [7] Wang K F and Liu J M 2003 *Prog. Phys.* **23** 192 (in Chinese) [王克锋、刘俊明 2003 物理学进展 **23** 192]
- [8] Hwang H Y *et al* 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2041
- [9] Shreekala R *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 282
- [10] Li X W *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1124
- [11] Li R W *et al* 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 141
- [12] Wang Z H *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 5582
- [13] Ziese M 2002 *Rep. Prog. Phys.* **65** 143
- [14] Raychaudhuri P *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 13919
- [15] Balcells L *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **58** 14697
- [16] Gehardt J R, Roy S and Ali N 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 5390
- [17] Tan G T *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 5480
- [18] Duan P *et al* 2003 *Acta Phys. Sin* **52** 2061 (in Chinese) [段 莘等 2003 物理学报 **52** 2061]
- [19] Mahesh R *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2291
- [20] Tan G T *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **68** 14426
- [21] Li R W *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3367
- [22] Helman J S and Abeles B 1976 *Phys. Rev. Lett.* **37** 1429

# Two magnetoresistance phenomena in perovskite manganite of $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0.04, 0.1$ )<sup>\*</sup>

Tan Guo-Tai<sup>1)</sup> Chen Zheng-Hao<sup>2)</sup> Zhang Xiao-Zhong<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup>*Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*

<sup>2)</sup>*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

(Received 12 March 2004; revised manuscript received 9 April 2004)

## Abstract

The colossal magnetoresistance (CMR) effect and the low-field magnetoresistance (LFMR) of the electron-doped manganites  $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.04, 0.1$ ) have been observed. The experimental results showed that LFMR of the samples varied with the increase of temperature from 5 to 300 K as follows: appearing-disappearing-appearing again. Furthermore, the samples exhibited large CMR in the temperature regime where the LFMR disappear. These related results have been analyzed.

**Keywords**: colossal magnetoresistance, low-field magnetoresistance, La-Te-Mn-O

**PACC**: 7530V

<sup>\*</sup> Project supported by the Major Program of Basic Research of China (Grant No. G1998061412) and the Science Foundation for Post Doctorate of China.

<sup>†</sup>E-mail: xxzhang@tsinghua.edu.cn, Tel: 010-62773999.