

A 位的 Sm 掺杂对 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 体系 磁电性质的影响*

刘 宁^{1)†} 徐素军²⁾ 郭焕银¹⁾ 童 伟²⁾ 张裕恒²⁾

¹⁾ (宿州学院物理系, 宿州 234000)

²⁾ (中国科学技术大学结构分析开放实验室, 合肥 230026)

(2003 年 11 月 27 日收到, 2004 年 7 月 9 日收到修改稿)

通过实验研究了 $\text{La}_{0.67-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.30$) 体系的 $M-T$ 曲线、ESR 曲线、红外光谱、拉曼光谱、 $\rho-T$ 曲线和 MR- T 曲线. 实验结果表明, 随着 Sm 掺杂的增加, 体系从长程铁磁有序向自旋团簇玻璃态和反铁磁状态转变, Sm 掺杂引起的磁结构变化和额外磁性耦合将导致 CMR 效应.

关键词: 磁结构, 输运行为, 庞磁电阻效应

PACC: 7550L, 7210

1. 引 言

近年来, 具有类钙钛矿型结构的稀土锰氧化物 (这类化合物化学式为 $\text{RE}_{1-x}\text{T}_x\text{MnO}_3$, 其中 RE 为三价稀土离子, T 为二价碱土离子) 受到人们的广泛关注, 这主要是由于在这类化合物中发现了庞磁电阻 (CMR) 效应^[1-4]. 对于 CMR 效应的起源, 人们提出了各种理论模型, 其中最重要的是双交换作用和 Jahn-Teller 效应. 当改变碱土元素的种类和含量时, 两种作用都会发生相应变化, 从而可以改变这类化合物的性质和 CMR 效应, 这也是前期研究的重点. 另一方面, 如果保持碱土元素不变, 而用具有不同半径的第二类稀土离子对化合物中的 RE 元素进行替代, 即采用 $(\text{RE}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{T}_x\text{MnO}_3$ 的双稀土结构 (其中 RE_y 为第二种稀土离子), 则可保持 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的比例不变, 只改变 A 位阳离子的平均半径和磁性, 通过尺寸效应和磁效应来改变化合物的性质和 CMR 效应^[5-13]. 在本研究的 $\text{La}_{0.67-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 体系中, La 为三价非磁性离子 (La^{3+}), 平均离子半径为 0.122nm, 掺入的 Sm 是磁性离子, 有效磁矩是 $1.65\mu_B$, 平均离子半径为 0.113nm, 掺杂引起的晶格畸变和额外磁性均会对体系的磁电性质产生影响.

测量了 Sm 掺杂样品的 $M-T$ 曲线、ESR 曲线、红外光谱、拉曼光谱、 $\rho-T$ 曲线和 MR- T 曲线等, 实验发现: 随着 Sm 掺杂的增加, 体系从长程铁磁有序向自旋团簇玻璃态和反铁磁状态转变, Sm 掺杂引起的磁结构变化和额外磁性耦合将导致 CMR 效应.

2. 实 验

多晶样品 $\text{La}_{0.67-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.30$) 用标准的固相反应法制备, 将高纯度的 La_2O_3 , Sm_2O_3 , SrCO_3 , MnO_2 化学试剂按名义组分进行配比, 经充分混合和研磨后在 900℃ 预烧 12h, 研磨后在 1200℃ 烧结 24h, 再次研磨后在 1400℃ 烧结 24h, 以获得良好的结晶. 最后压成约 2mm 厚, 直径 10mm 的圆片在 1410℃ 烧结 48h, 自然冷却到室温, 切割为长条形块状样品.

样品的粉末 x 射线衍射在日本玛珂 18kW 衍射仪 (MXP18AHF) 进行, 采用 Cu-K α 射线 ($\lambda = 0.1542\text{nm}$). $M-T$ 曲线的测量使用的是 Lake shore 公司生产的 M-9300 振动样品磁强计 (VSM), 分别在零场和 0.01T 磁场中将样品冷却到 5K, 再升温测量. 拉曼光谱的测量在 SPEX RAMANLOG6 激光拉曼光谱仪上进行, 波数范围 100—1200 cm^{-1} . 红外光谱的

* 国家自然科学基金 (批准号: 19934003) 和国家重点基础研究发展规划项目 (批准号: 001CB610604) 资助的课题.

† E-mail: liuning_szs@163.com

测量在傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 700)上进行, 实验中取少量样品压碎, 以 KBr 为载体, 压成薄片测量其透射谱, 波数范围 $350\text{--}1000\text{cm}^{-1}$. 零场和磁场下 ($H=0, 6\text{T}$) 的电阻率用标准的四引线法测量, 外加磁场与电流方向垂直. 电子自旋共振谱(ESR)的测量在 BRUKER ER-200D 共振谱仪上进行, 微波频率为 9.61GHz , 测量谱为微分吸收谱, 测量温区为 $100\text{--}400\text{K}$.

3. 结果与讨论

3.1. $\text{La}_{0.67-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 体系的晶体结构

样品的 x 射线衍射(XRD)图谱如图 1 所示. XRD 图谱表明所有样品都保持很好的单相, 随掺杂量的增大, 晶体结构从菱面体对称向正交对称转变.

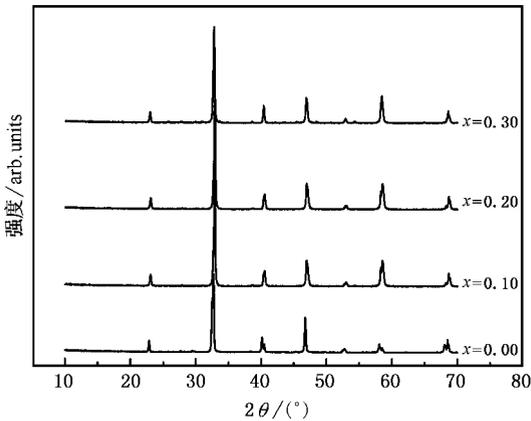


图 1 $\text{La}_{0.67-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.30$) 样品 XRD 图谱

样品的红外透射谱如图 2 所示. 由图 2 可见, 在实验测量范围内只有一个红外透射谱峰被观察到. 随 Sm 掺杂量的增大, 峰位没有明显移动, 说明样品的 Mn-O-Mn 平均键长没有随掺杂量的改变而变化. 图 3 是样品的激光拉曼谱, 610cm^{-1} 左右的峰位对应 MnO_6 八面体对称拉伸模, 480cm^{-1} 左右的峰位对应 Jahn-Teller 模, 反映了氧原子外部振动以及 MnO_6 八面体畸变的振动模式. 图 3 上的峰位没有明显变化, 表明掺杂样品不仅是单相的, 而且具有相同的振动模式, 没有明显的晶格畸变被观察到.

3.2. $\text{La}_{0.67-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 体系的磁结构

样品的 M - T 曲线如图 4 所示. 由图 4 可见, 随

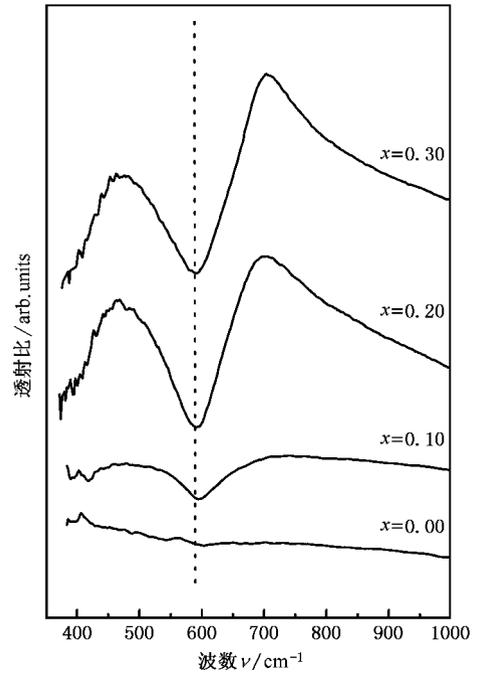


图 2 $\text{La}_{0.67-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品红外透射谱

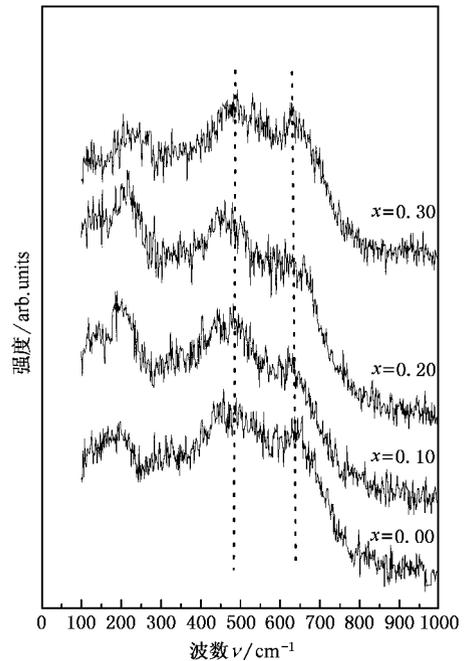


图 3 $\text{La}_{0.67-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品激光拉曼谱

Sm 掺杂的增加, 顺磁-铁磁(PM-FM)转变温度向低温区移动, 居里温度 T_C (定义在 M - T 曲线 dM/dT 负的极大值处) 减小, 但体系磁性不是单调减小的, 从 $x = 0.00$ 到 0.10 样品的磁性逐渐减弱, 而 $x = 0.10$ 到 $0.20, 0.30$ 的样品磁性逐渐增强. 同时, 随掺杂

量的变化,磁结构呈现三种类型:1)对 $x = 0.00$ 样品,零场冷却(ZFC)和加场冷却(FC)的 $M-T$ 曲线基本重合,PM-FM 相变很陡,表现为长程铁磁有序. 2)对 $x = 0.10$ 样品,ZFC 和 FC 曲线在 T_C 以下明显不同,随温度降低,样品磁结构从长程铁磁有序转变为自旋团簇玻璃态. 3)对 $x = 0.20, 0.30$ 样品,低温时 ZFC 和 FC 曲线跌落很快,表现为反铁磁(AF M)特征.

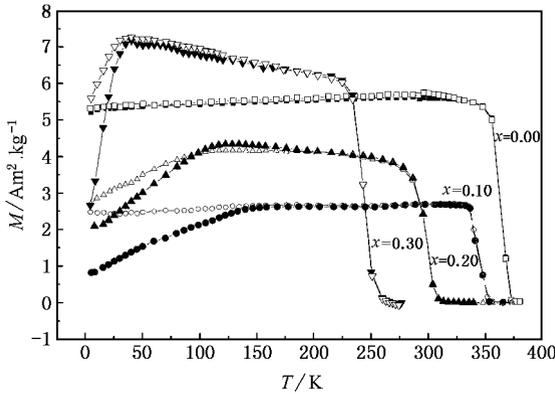


图 4 $\text{La}_{0.67-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.30$) 样品 $M-T$ 曲线

在选择 Sm 掺杂时,Sm 的磁性($\mu_{\text{eff}} \sim 1.65\mu_B$)可能导致 T_C 的提高和 M 的增强,Sm 的离子半径 r_{Sm} 小于 La 的 r_{La} 引起的晶格畸变可能导致 T_C 的降低和 M 的减弱. 显然 Sm 离子本身行为对 T_C 和 M 起到竞争作用. 表 1 给出掺杂量 x 与 T_C 之间关系. 从图 4 和表 1 发现,随 Sm 含量的增加, T_C 迅速减小,但将此归结为 A 位平均半径减小而使公差因子 t 减小,Mn-O 键长、键角畸变使双交换作用减弱是不够的,因为就研究的样品而言,红外谱和拉曼谱并没有显示样品有明显的晶格畸变,还应考虑 Sm 离子在晶格中的占位以及热涨落和库仑势涨落的影响.

体系磁结构的变化与 Sm 在 A 位的占位情况和磁性是紧密相关的. 当 $x = 0.00$ 时,体系中是 Mn-O-Mn 的长程铁磁有序占主导地位,不论是 PM-FM 相变和与其相关的绝缘体-金属(IM)相变都与以前报道的很一致. 当 $x = 0.10$ 时,Sm 掺杂虽然在 La-O 层中中断了 La-O-La(Sr)形成 La-O-Sm,但还没有形成 Sm-O-Sm 的关联,无规分布的 Sm 的磁势和库仑势使 Mn-O-Mn 不能形成均匀的长程序,而造成 Mn-O-Mn 团簇,形成自旋团簇玻璃态. 当 $x = 0.20, 0.30$ 时,

低温区出现反铁磁现象,除来自近藤效应(Kondo Effect)与 RKKY 相互作用竞争的结果外^[14,15],Sm 掺杂引起的额外磁性耦合也起到重要作用. 随着温度的降低,Mn-O-Mn 磁性增强,在 Mn-O-Mn 磁性的感应下,Sm 逐步由无规排列向 Sm-O-Sm 链有序排列过渡,并在低温区形成了 Mn-O-Mn 与 Sm-O-Sm 的反铁磁排列,体系由自旋团簇玻璃态转变为反铁磁状态. $x = 0.10$ 样品 $M-T$ 曲线出现的团簇玻璃态区域较小的情况,是因为 Sm 的磁矩较小,温度较高时,很容易转向与 La 的磁矩方向一致而导致长程铁磁有序,而在温度较低时,由于热涨落提供的能量较小,Sm 磁矩无法转向与 La 一致,出现团簇玻璃态.

掺 Sm 体系的 PM-FM 相变与其他掺杂有着明显不同,就是体系的磁相变很陡,即使在自旋团簇玻璃态也是如此. 为了澄清这个现象,用 ESR 谱研究了它的微观磁性. 图 5 分别给出 $x = 0.00, 0.10, 0.20$ 和 0.30 的 ESR 谱. 从图 5 看到,对 $x = 0.00, 0.10, 0.20$ 和 0.30 样品在高于 370K, 340K, 300K, 250K 都是 $g \sim 2$ 的 PL 线,而在 350K, 320K, 290K, 240K 都是 $g < 2$ 的 FL 单线,出现 FL 线的温度均在 $M-T$ 曲线(图 4)的居里温度 T_C 附近. 但这些 ESR 线与以往报道不同,以往报道的大多数体系 PM 向 FM 相变温区很宽,ESR 线总是从 PL 到劈裂出双线(即在同一温度下 ESR 谱存在双峰),其中一个为 PL,另一个是低场区的 FL. 随着温度降低 PL 强度逐渐减弱,FL 逐渐飘移向低场,在达到某一温度时 PL 消失,只存在 FL. 对 $\text{La}_{0.67-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 体系相变温区很窄,在 ESR 测量间隔的 10K 内已完成 PM-FM 相变,所以在 ESR 曲线中没有观察到劈裂峰.

表 1 $\text{La}_{0.67-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品的 x 与 T_C , T^{onset} , $T_C(\text{ESR})$, T_p 和 T_d 的关系

x	0.00	0.10	0.20	0.30
T_C/K	368	340	295	240
$T_C^{\text{onset}}/\text{K}$	372	347	304	252
$T_C(\text{ESR})/\text{K}$	350	320	290	240
T_p/K		342	302	255
T_d/K (小极子绝热跃迁模型)			334	277
(激活模型)			333	277
(VRH)			331	273

T_C 为 PM-FM 相变温度, T_C^{onset} 为 PM-FM 相变的起始温度, $T_C(\text{ESR})$ 为 ESR 谱上出现 FM 的温度, T_p 为 IM 相变温度.

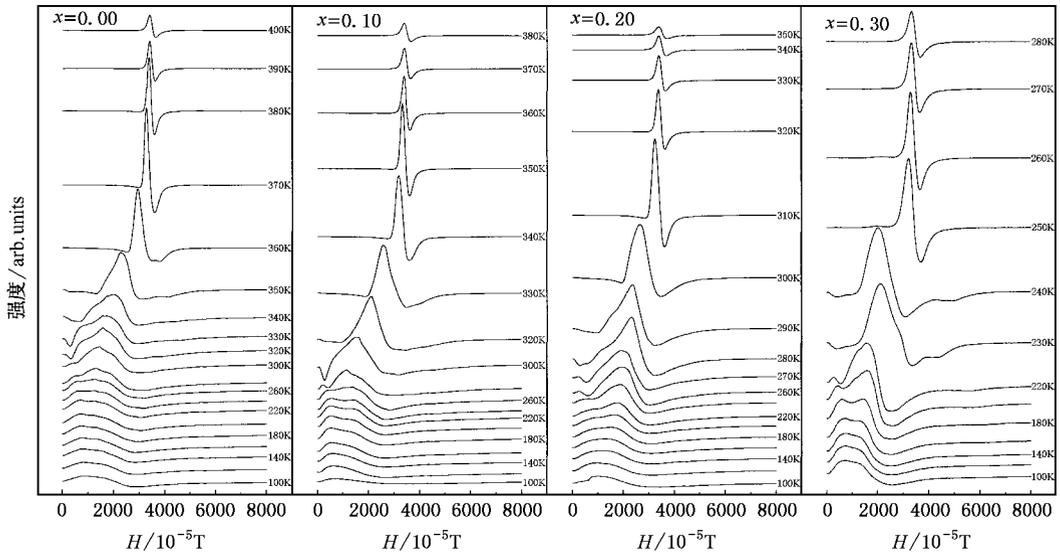


图 5 $\text{La}_{0.67-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.30$) 样品 ESR 曲线

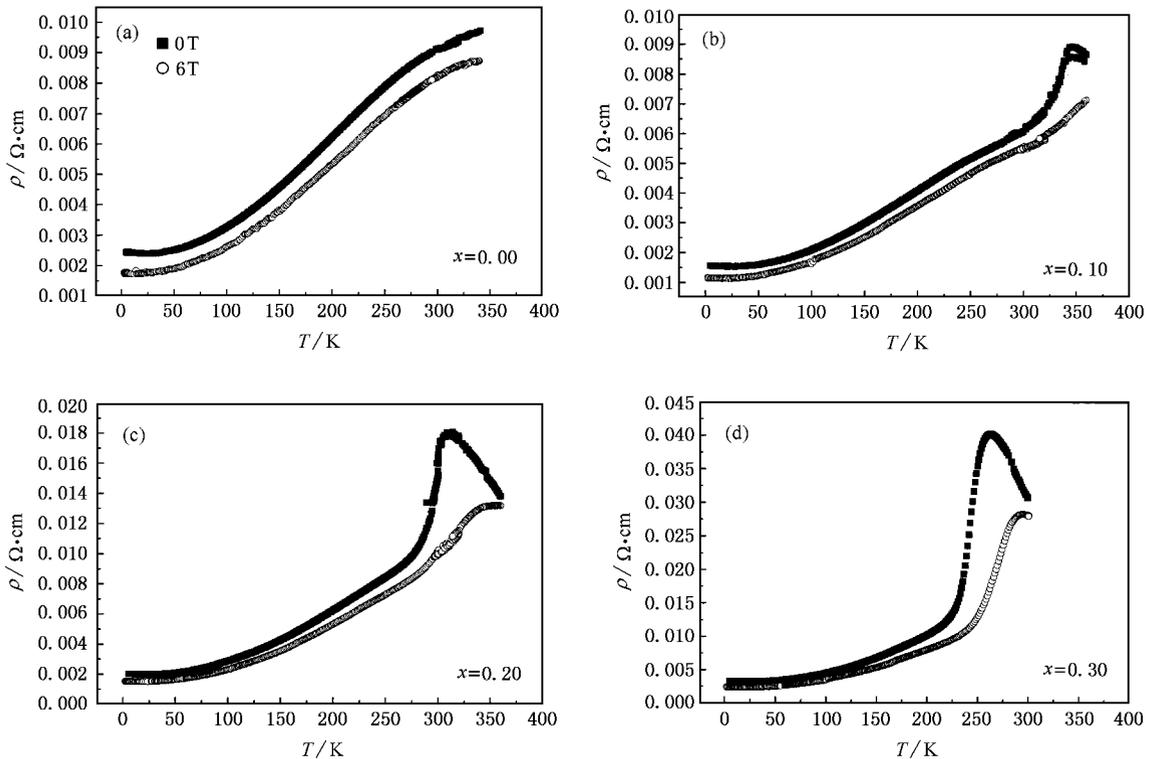


图 6 $\text{La}_{0.67-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品零场和 6T 磁场下 ρ - T 曲线

3.3. $\text{La}_{0.67-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 体系的输运行为

图 6 给出了零场和 6T 磁场下样品的 ρ - T 曲线。 $x = 0.00$ 样品的导电行为与通常的铁磁金属的导电行为类似, 与以前的报道一致^[16,17]。 $x = 0.10, 0.20,$

0.30 样品的 IM 转变温度 T_p (定义为 $d\rho/dT = 0$ 的温度点) 列在表 1 中, 其温度值都比相应的居里温度 T_C 高。当 $T > T_p$ 时, 其导电行为属于顺磁背景下的半导体型导电; $T < T_p$ 时, 属于铁磁背景下的金属型导电。随 Sm 掺杂量的增大, 样品的电阻率值逐渐增

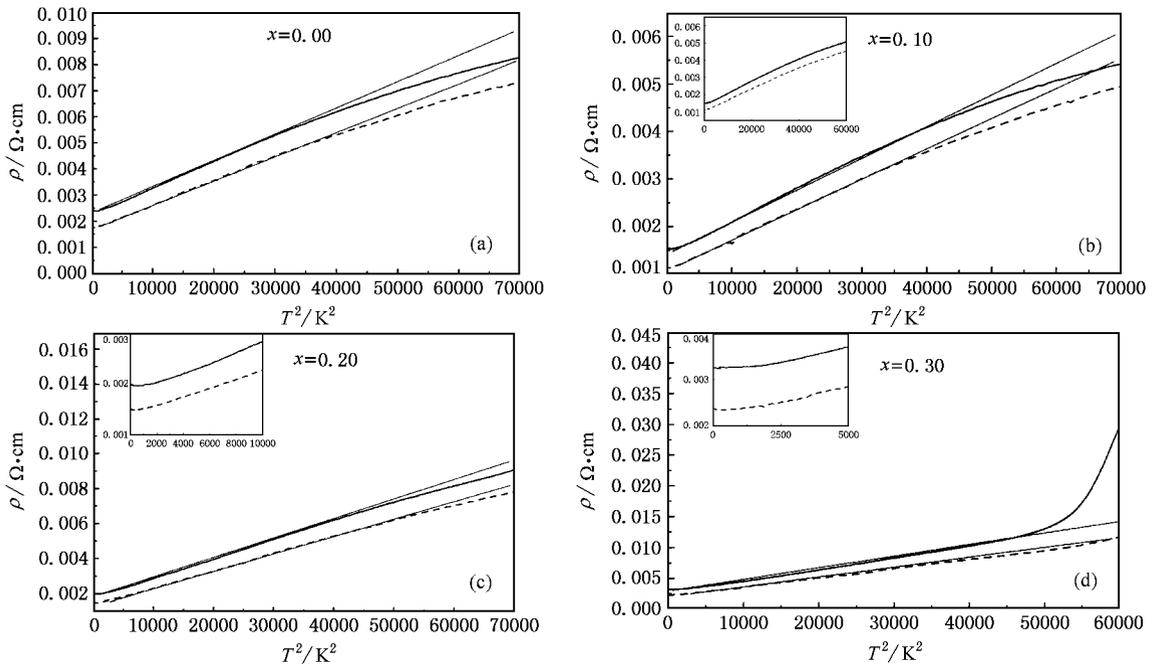


图7 $\text{La}_{0.67-x}\text{Sm}_x\text{Si}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品铁磁态零场电阻率 $\rho-T^2$ 拟合曲线(插图为低温范围放大图)

加,且IM转变温度向低温区移动,在6T磁场下电阻率峰被压低,产生CMR效应。

为分析样品低温区的导电行为,图7给出了低温区的 $\rho-T^2$ 拟合曲线.除在极低温区有一些偏离外,拟合曲线与实验曲线符合得很好,说明体系在FM态符合金属导电规律 $\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2$. $x = 0.20, 0.30$ 出现的低温下零场电阻率极小值现象,可能是由于成分配比的微小偏差和烧结过程的固相反应涨落,会造成O位的缺陷,这种O位的缺陷可以导致晶格中的某些部位的 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ 导电键发生断裂,形成局域磁矩,产生类似于磁性杂质对传导电子自旋散射造成的近藤效应^[18-21].同时我们认为,它也可能来源于极低温区磁行为的变化.对 $x = 0.00, 0.10$ 样品,由于掺杂浓度较低,没有形成Sm-O-Sm的关联,低温区也没有构成Sm离子亚晶格与Mn离子亚晶格反平行排列的绝缘体背景,因而没有出现低温区电阻率极小值现象;对 $x = 0.20, 0.30$ 样品,在极低温时,Sm离子亚晶格与Mn离子亚晶格反平行排列,形成绝缘体背景,使零场电阻率增大,从而出现低温区电阻率极小值现象.另外,图7插图表明样品磁场下 $\rho-T$ 曲线没有出现低温区电阻率极小值现象,这是因为在6T磁场作用下,Sm离子亚晶格与Mn离子亚晶格将由反平行排列变为平行排列,对载流子的散射作用减小.这些现象表明, $x =$

0.20, 0.30 样品出现的低温区电阻率极小值现象,来源于Sm亚晶格和Mn亚晶格的反平行排列造成的反铁磁背景.

为了解样品类半导体(或类绝缘体)输运行为的本质,用激活模型 $\rho = \rho_0 \exp(E/k_B T)$ 、小极子绝热跃迁模型 $\rho = \rho_0 T \exp(E_p/k_B T)$ 和变程跃迁模型(VRH) $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$ 分别对 $x = 0.20, 0.30$ 样品的零场电阻率进行了拟合,三种模型下的拟合曲线如图8所示.同时在表1中给出了三种模型的适用温度范围, T_d 为理论值与实验值的偏离温度,在 T_d 温度以上理论值与实验值符合得很好.从表1给出的拟合参数的温区范围来看,VRH模型是最合理的.这是由于掺杂使Mn-O-Mn团簇形成,VRH来自两个不同的方面,一方面是Sm掺杂不仅造成团簇的形成,而且不均匀分布的无规磁势和库仑势涨落形成VRH的环境;另一方面载流子局域化,激活能增加到一定程度,声子能量不足以产生载流子的近邻跃迁, e_g 电子在团簇之间是变程跳跃.值得注意的是,可変程跳跃的原因不是来源于团簇,而是来源于不均匀的无规分布的磁背景.这是因为在低温时,Sm离子亚晶格表现为铁磁性,且与Mn离子亚晶格成反铁磁耦合;当温度高于 T_C 时,Sm离子亚晶格的铁磁性排列被破坏,呈现为顺磁性无规分布,Sm离子的无规磁势导致VRH的环境,输运行为遵

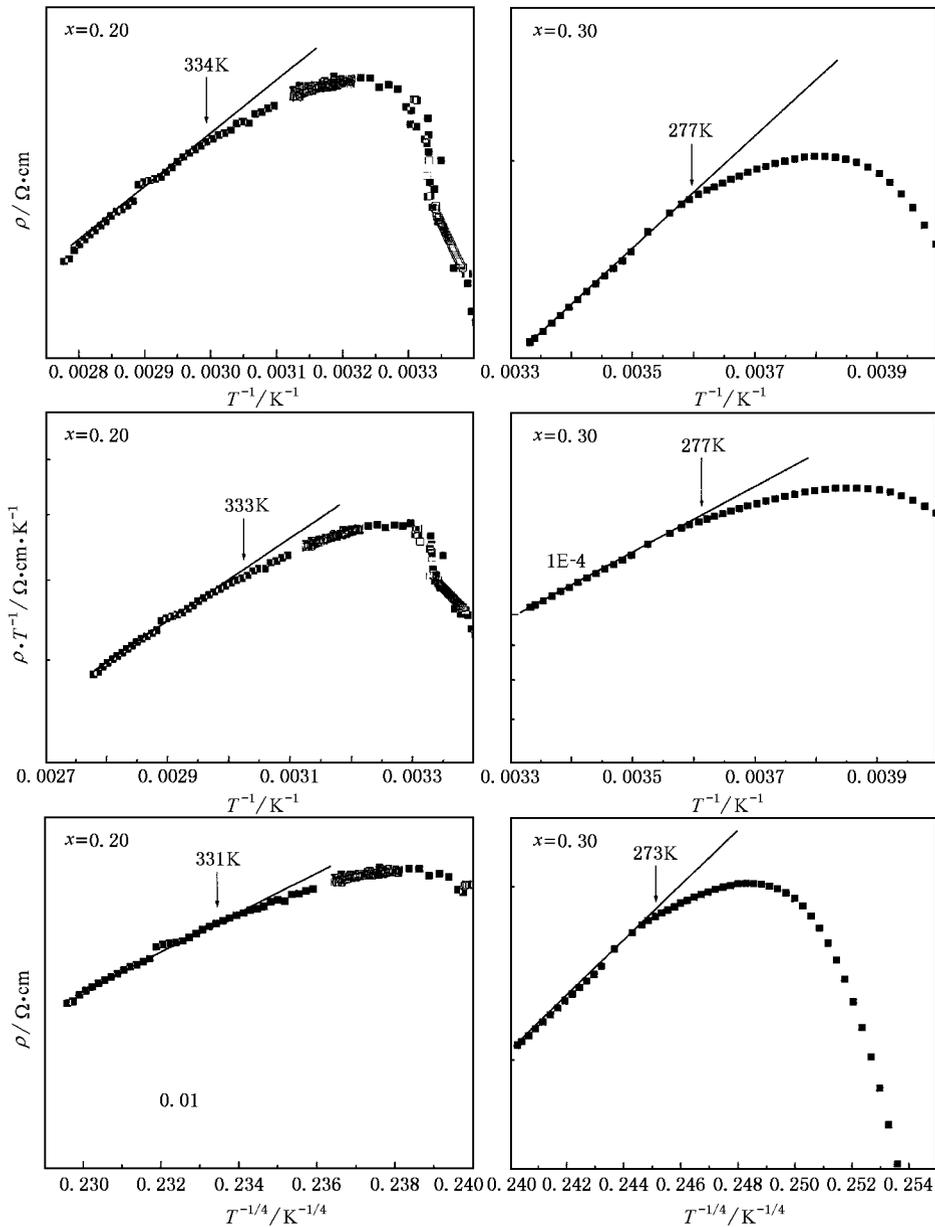


图 8 La_{0.67-x}Sm_xSr_{0.33}MnO₃ (x = 0.20, 0.30) 样品顺磁态零场电阻率三种模型拟合曲线 (上图是半导体激活模型, 中图是小极化子模型, 下图是可变程跃迁模型)

从 VRH 规律.

3.4. La_{0.67-x}Sm_xSr_{0.33}MnO₃ 体系的 CMR 效应

图 9 给出样品的磁电阻 MR 与温度 T 关系曲线, 这里 MR 定义为

$$MR = \frac{\rho(0) - \rho(H)}{\rho(H)} \times 100\%$$

从图 9 可以看出, 样品的磁电阻效应仅仅出现在 T_C 温度附近, 高温顺磁、低温铁磁和反铁磁区都

没有出现磁电阻效应. 随着 Sm 掺杂的增加, 样品的 MR 迅速增加, x = 0.30 时在 6T 磁场下达到 175%. 从图 6 也可以看到, 所有样品的电阻率在 6T 磁场下被压低, 磁场对材料的磁电阻效应有两个方面的作用, 一是热涨落在磁场的作用下被压低, MR 转变温度移向高温; 另一个作用是同样温度下铁磁态变得更加有序, 减弱了对载流子的散射作用, 因此磁场下的电阻率比零场下的电阻率小. 这两个作用导致出现 CMR 效应.

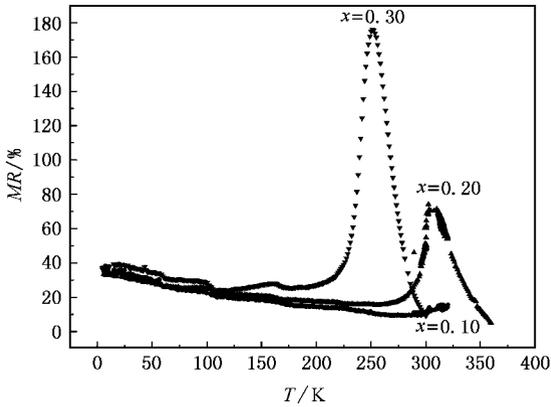


图9 $\text{La}_{0.67-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x = 0.10, 0.20$ 和 0.30) 样品 MR-T 曲线

4. 结 论

1. 掺杂离子 Sm 亚晶格与 Mn 离子亚晶格的磁性耦合, 使体系磁结构发生变化. 随掺杂量的增加, 体系磁结构从长程铁磁有序向自旋团簇玻璃态、反铁磁状态转变.

2. $x = 0.20, 0.30$ 样品出现的低温电阻率极小值现象, 来源于类似于磁性杂质对传导电子自旋散射造成的近藤效应, 以及 Sm 亚晶格和 Mn 亚晶格的反平行排列造成的反铁磁背景.

3. 样品低温区的导电机理符合金属导电规律 $\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2$, 高温区的导电机理是磁背景下的 VRH. Sm 掺杂引起的磁结构变化和额外磁性耦合导致出现 CMR 效应.

- [1] Helholt R V *et al* 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2331
- [2] Jin S *et al* 1994 *Science.* **264** 413
- [3] Jin S *et al* 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 382
- [4] Moritomo Y *et al* 1996 *Nature.* **380** 141
- [5] Hwang H Y *et al* 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 914
- [6] Wu J *et al* 1999 *Acta. Phys. Sin.* **48** 370 (in Chinese) [吴 坚 等 1999 物理学报 **48** 370]
- [7] Cao Q Q *et al* 1999 *Journal of Applied Physics* **85** 4494
- [8] Mitra C *et al* 1999 *J. M. M. M.* **192** 130
- [9] Terai T *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **58** 14908
- [10] Bahadur D *et al* 1996 *J. Phys. Condense Matter.* **8** 5235
- [11] Liu Y H *et al* 2001 *J. Phys. Condense Matter.* **13** 2009
- [12] Liu N *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3168 (in Chinese) [刘 宁 等 2003 物理学报 **52** 3168]
- [13] Liu N, Tong W and Zhang Y H 2004 *Chin. Phys.* **13** 958
- [14] Feng D and Jin G J 1992 *New Perspective on Condensed Matter Physics* (Shanghai: Shanghai Science & Technical Press) (in Chinese) [冯 端、金国钧 1992 凝聚态物理学新论(上海:上海科学技术出版社)]
- [15] Cao L Z, Chen Z J and Yan S S 1999 *Low Temperature Physics* (Hefei: University of Science and Technology of China Press) (in Chinese) [曹烈兆、陈兆甲、阎守胜 1999 低温物理学(合肥:中国科学技术大学出版社)]
- [16] Senaris-Rodriguez M A and Goodenough J B 1995 *Solid State Chem.* **118** 323
- [17] Yamaguchi S, Arima H and Tokura Y 1995 *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** 1885
- [18] Kittel C 1997 *Introduction to Solid State Physics* (Science Press, Beijing, 1979) (translation in Chinese) [Kittel C 1997 固体物理导论(科学出版社, 北京)]
- [19] Wang Z H *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 757 (in Chinese) [王志宏 等 1999 物理学报 **48** 757]
- [20] Li G *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 505 (in Chinese) [李 广 等 1999 物理学报 **48** 505]
- [21] Li G Q *et al* 2001 *Journal of Northeastern University.* **22** 111 (in Chinese) [李国庆 等 2001 东北大学学报 **22** 111]

The influence of Sm doping at A site on the magnetic , electrical properties in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ *

Liu Ning¹⁾²⁾ Xu Su-Jun²⁾ Guo Huan-Yin¹⁾ Tong Wei²⁾ Zhang Yu-Heng²⁾

¹⁾ (Department of Physics , Suzhou College , Suzhou 234000 , China)

²⁾ (Structure Research Laboratory , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China)

(Received 27 November 2003 ; revised manuscript received 9 July 2004)

Abstract

In this paper , the $M-T$ curves , ESR , Infrared and Raman spectra , $\rho-T$ curves and MR- T curves of $\text{La}_{0.67-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x = 0.00 , 0.10 , 0.20 , 0.30$) are studied. The experimental results indicate that with increasing Sm content , the compound undergoes a transition from long-range ferromagnetic order to the cluster-spin glass state , and further to antiferromagnetic order. The variation in magnetic structure and extra magnetic coupling caused by Sm doping lead to colossal magnetoresistance effect .

Keywords : magnetic structure , transport properties , colossal magnetoresistive effect

PACC : 7550L , 7210

* Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grand No. 19934003) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 001CB610604).