

# Dy 的高掺杂对 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 体系磁电性质的影响<sup>\*</sup>

蔡之让<sup>1)</sup> 刘 宁<sup>1,2)</sup> 童 伟<sup>2)</sup> 张裕恒<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 宿州学院材料研究室, 宿州 234000

<sup>2)</sup> 中国科学技术大学结构分析开放实验室, 合肥 230026

(2004 年 2 月 27 日收到, 2004 年 6 月 3 日收到修改稿)

通过实验研究了  $\text{La}_{0.7-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.00, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70$ ) 体系的  $M-T$  曲线,  $M-H$  曲线,  $\rho-T$  曲线和  $\text{MR}-T$  曲线. 实验结果表明, 随着 Dy 掺杂的增加, 体系从长程铁磁有序向自旋团簇玻璃态、反铁磁及亚铁磁状态转变.  $x = 0.30$  样品的  $M-T$  曲线上在  $T_N$  附近出现磁化强度尖峰,  $x = 0.40$  时尖峰消失. 对  $x = 0.50$  样品, ZFC 的  $M-T$  曲线随温度增加出现一个谷, 随后在  $T_N$  处出现峰; 而 FC 的  $M-T$  曲线在低温下呈现负磁矩. 对  $x = 0.60$  和  $0.70$  样品, 不论 FC 还是 ZFC 的  $M-T$  曲线都类似于  $x = 0.50$  的 ZFC 的  $M-T$  曲线. 高掺杂时的输运性质在其磁背景下发生异常. 这些奇异现象用 Néel 的双格子模型并联合  $M-H$  回滞曲线给予很好地解释.

关键词: 磁结构, 输运行为, 庞磁电阻效应

PACC: 7550L, 7210

## 1. 引 言

在钙钛矿型锰氧化物 ( $\text{La}_{1-x-y}\text{R}_y$ ) $T_x\text{MnO}_3$  中, 由于具有较高的庞磁电阻效应 (CMR), 十分巨大的潜在应用价值和非常丰富的物理内涵, 引起人们的广泛关注和研究<sup>[1-3]</sup>. 据报道, 随着 R 含量变化, 氧化物的磁性、磁弹性和电性能都会呈现剧烈的变化<sup>[4]</sup>. 同时在  $\text{La}_{0.67-x}\text{R}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  多晶体大块样品中, 曾观测在最大磁场为 12T 的情况下, 磁电阻变化率为 70000%<sup>[5]</sup>. 如果 R 为磁性离子,  $\text{La}(T, R)\text{-O}$  层将出现磁性, 体系出现亚铁磁. Snyder 等<sup>[6]</sup> 研究了  $\text{Gd}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  体系亚铁磁行为. 据文献<sup>[7]</sup> 在  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  和  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  中,  $\text{La}^{3+}$  离子含量相同的情况下, 前者的居里温度 ( $T_C$ ) 要比后者高得多, 因而人们最近研究的注意力集中在  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  的 A 位掺杂方面. 本文研究了 Dy 的高掺杂对  $\text{La}_{0.7-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  体系磁电性质的影响. 实验结果表明, 随着 Dy 掺杂的增加,  $M-T$  曲线上出现一系列的新现象: 对  $x = 0.30$ , 在 Néel 温度 ( $T_N$ ) 附近出现磁化强度尖峰; 对  $x = 0.40$ , 尖峰消失; 对  $x = 0.50$ , 零场冷却 (ZFC) 的  $M-T$  曲线随温度增加出现

一个谷, 随后在  $T_N$  处出现峰, 而加场冷却 (FC) 的  $M-T$  曲线低温下呈现负磁矩, 随温度增加在  $T_N$  处形成正的峰; 对  $x = 0.60$  和  $0.70$ , 不论 FC 还是 ZFC 的  $M-T$  曲线都类似于  $x = 0.50$  的 ZFC 的  $M-T$  曲线, 而且  $M$  全为正. 这些磁结构直接导致  $\rho-T$  关系十分不同. 我们对这些现象用双亚晶格模型并联合  $M-H$  回滞曲线给予了很好的解释.

## 2. 实 验

多晶样品  $\text{La}_{0.7-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.00, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70$ ) 用标准的固相反应法制备, 将高纯度的  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  化学试剂按名义组分进行配比, 经充分混合和研磨均匀后, 首先在  $900^\circ\text{C}$  下预烧 12h 后进行研磨, 然后反复在  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  和  $1300^\circ\text{C}$  下烧结 12h, 以获得良好的结晶, 最后压成约 2 mm 厚, 直径 10mm 的圆片, 在  $1400^\circ\text{C}$  下烧结 24h, 随炉冷却到室温, 切割成  $10\text{cm} \times 5\text{mm} \times 2\text{mm}$  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) 上进行.  $M-T$  曲线的测量使用的是 Lake Shore 振动样品磁强计 (VSM), 分别在零场和

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 10334090) 和国家重点基础研究发展规划项目 (批准号: 001CB610604) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: Caizr3680760@163.com

0.01T场中将样品冷却到 5K,再升温测量.零场和磁场下( $H=0\text{T},1\text{T},6\text{T}$ )的电阻率用标准的四引线方法测量,外加磁场方向与电流方向垂直.测量所用的电流根据被测样品阻值大小,维持在 1—10mA 之间的某一定值,以满足所需的灵敏度.

### 3. 结果与讨论

系列样品的 XRD 射线衍射图像如图 1 所示. XRD 图谱表明掺杂体系所有样品都保持很好的单相,当 Dy 含量较高时可观察到晶体结构从菱面体对称到正交对称转变.

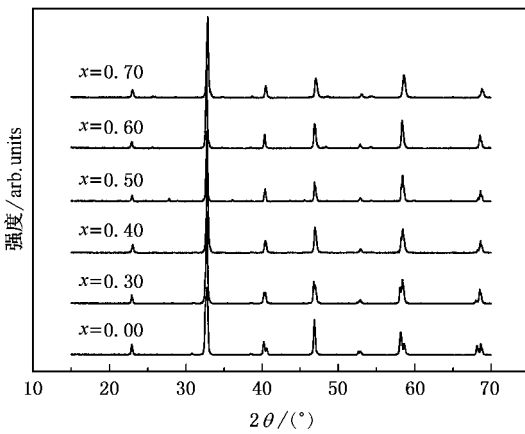


图 1  $\text{La}_{0.7-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  系列样品的 XRD 图谱

#### 3.1. Dy 掺杂对磁性的影响

##### 3.1.1. $M-T$ 关系

掺杂样品的  $M-T$  曲线如图 2 所示.样品的居里温度  $T_C$ (定义  $T_C$  为  $M-T$  曲线上  $dM/dT$  的极值点).由图 2 可见,随掺杂量的增加,居里温度  $T_C$  向低温区移动且下降很快,当  $x \geq 0.50$  时已无明显的  $T_C$ ,磁性  $M$  逐渐减弱,磁结构呈现四种类型:1)对  $x=0.00$  的未掺杂样品,ZFC 和 FC 曲线的顺磁-铁磁(PM-FM)相变很陡,表现为长程铁磁有序.2)对  $x=0.30$  和  $0.40$  样品,ZFC 和 FC 曲线在  $T_C$  以下明显不同,随温度的降低样品表现为自旋团簇玻璃态,温度降低到  $T_N$  时无论是 ZFC 还是 FC 的  $M$  都突然下降,出现了反铁磁(AFM)行为,这个  $T_N$  即为 Néel 温度. $x=0.30$  时 ZFC 和 FC 的  $M-T$  曲线在  $T_N$  附近出现一个奇特的磁化强度尖峰,这个位于 11K 的尖峰即为  $x=0.30$  时的  $T_N$ ;  $x=0.40$  时尖峰消失,在 20K

时无论是 ZFC 还是 FC 的  $M-T$  都突然下降,这个温度为  $x=0.40$  的  $T_N$ .3)当  $x=0.50$  时,新奇的是 FC 曲线随着温度降低, $M$  先增加,然后下降,在大约 40K 时出现峰,在温度达到一个抵消点温度(20K)时, $M$  为零,继续降温, $M$  为负值,而对 ZFC 曲线则是在 5K 时  $M$  为正,随温度增加  $M$  降低,到  $T_N=35\text{K}$  出现谷,温度再升高  $M$  增加,在 43K 出现峰,这个峰相应的温度即为  $x=0.50$  时的  $T_N$ .4)当  $x=0.60$  和  $0.70$  时,ZFC 和 FC 的  $M-T$  曲线基本和  $x=0.50$  的 ZFC 的  $M-T$  曲线一致.

##### 3.1.2. $M-H$ 关系

为进一步确定  $\text{La}_{0.7-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  奇特的磁行为,我们测量了在典型温度下的磁滞回线( $M-H$  曲线),如图 3 所示.图 3(a)给出  $x=0.30$  时 5K,11K 和 21K 的  $M-H$  曲线,11K 和 21K 分别对应于 FC 的  $M-T$  曲线上的峰值温度(即  $T_N$ )和 ZFC 的  $M-T$  曲线上的谷值温度,在这些温度下矫顽力( $H_s$ )都为零.图 3(b)给出  $x=0.40$  时 5K,20K 和 50K 的  $M-H$  曲线,20K 是  $T_N$  温度,50K 相应于 ZFC 的  $M-T$  曲线上的峰值温度.对 5K,20K 和 50K 的矫顽力  $H_s$  分别是 0.04T,0.0165T 和 0.004T.图 3(c)给出  $x=0.50$  时 5K 和 35K 的  $M-H$  曲线,35K 是 ZFC 的  $M-T$  曲线上的谷值温度,5K 和 35K 的  $H_s=0.15\text{T}$  和 0T.图 3(d)给出  $x=0.60$  时 5K,25K 的  $M-H$  曲线,25K 是 ZFC 的  $M-T$  曲线上的谷值温度,5K 和 25K 的  $H_s$  分别是 0.2T 和 0.01T.

##### 3.1.3. $M-T$ 关系奇异性的起因

为了探索不同掺杂浓度下磁结构的变化,应特别注意化合物中  $\text{Dy}^{3+}$  的作用.一方面, $\text{Dy}^{3+}$  拥有较大的磁矩( $\mu_{\text{eff}} \sim 10.6\mu_B$ ),会增大  $T_C$  和  $M$ .另一方面, $\text{Dy}^{3+}$  离子的半径( $r_{\text{Dy}}=0.107\text{nm}$ )比  $\text{La}^{3+}$  离子的半径( $r_{\text{La}}=0.122\text{nm}$ )小,因此平均半径  $r_A$  随掺杂的增多而减少,从而导致公差因子  $t$  减小和晶格畸变,削弱双交换作用<sup>[7,8]</sup>,导致  $T_C$  下降和  $M$  的减弱.显然  $\text{Dy}^{3+}$  本身对  $T_C$  和  $M$  有相反的影响.从图 2 看到随 Dy 掺入量的增大,磁性减弱, $T_C$  迅速减小,这似乎是实验结果的一个合理的解释,但仅将这归结为晶格畸变,削弱双交换作用是不够的,因为这不能圆满的解释高掺杂体系出现的特殊磁现象,必须考虑  $\text{Dy}^{3+}$  离子掺杂引起的额外磁性耦合以及 Mn-O-Mn 和  $\text{La}(\text{Sr},\text{Dy})\text{O}$  亚晶格间的相互竞争作用,同时要考虑热涨落和库仑势涨落的影响.

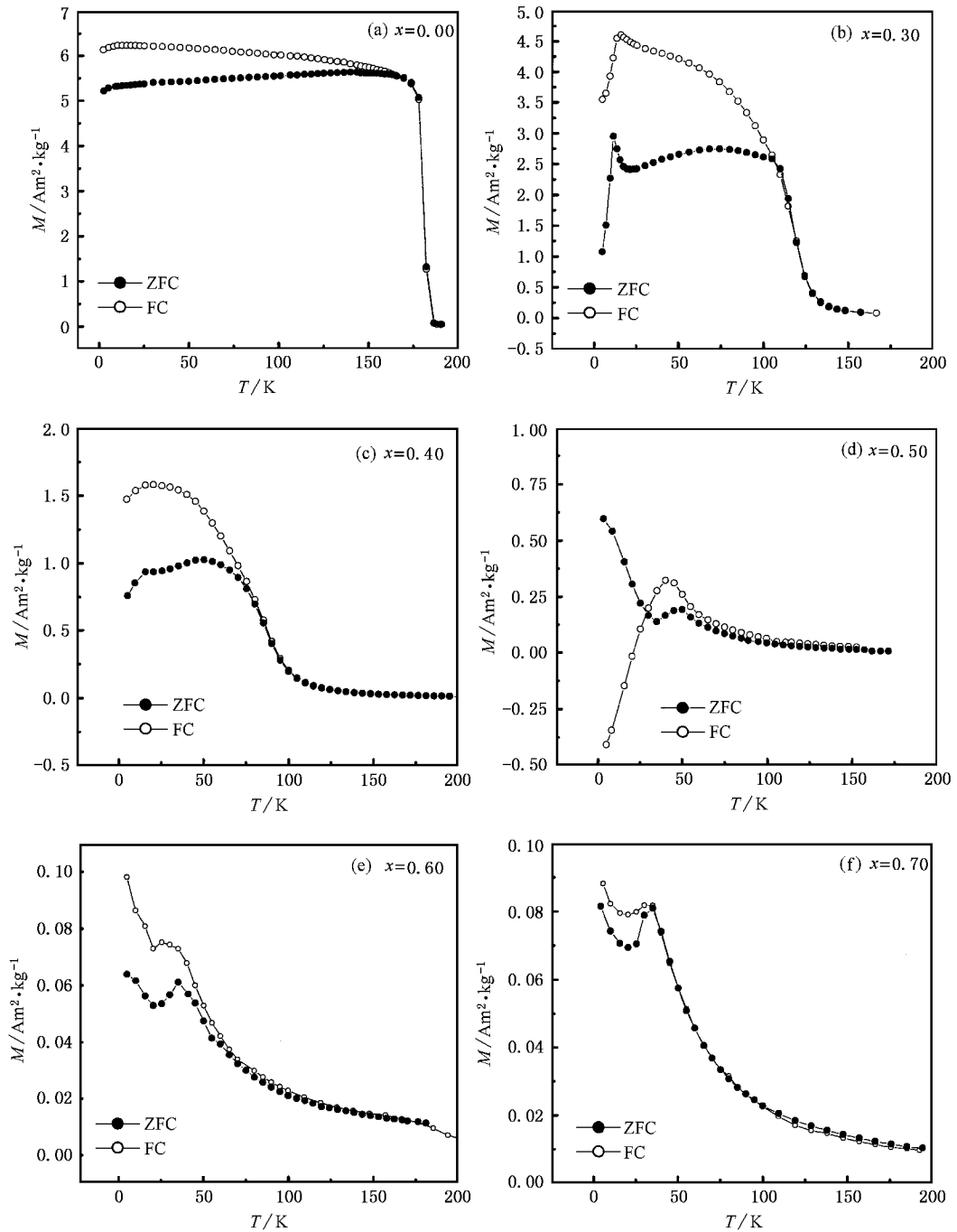


图2  $\text{La}_{0.7-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  系列样品的  $M$ - $T$  曲线

我们知道在  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  中,  $\text{La}(\text{Sr})\text{-O}$  层是无磁性的, 在体系中只有  $\text{Mn-O-Mn}$  是磁性的.  $x = 0.00$  时, 系统在  $T_c$  以下是由  $\text{Mn-O-Mn}$  相互作用支配的长程铁磁有序,  $\text{PM-FM}$  相变与以前的报道很一致.

对掺杂样品,  $\text{La}(\text{Sr})\text{-O}$  层中  $\text{La-O-La}(\text{Sr})$  链被逐渐破坏,  $\text{La}(\text{Sr})\text{-O-Dy}$  形成, 且  $\text{Dy}$  无规地分布于其中,  $\text{Dy}$  离子的无规磁势和库仑势使  $\text{Mn-O-Mn}$  长程铁磁序被破坏, 导致  $\text{Mn-O-Mn}$  团簇(短程铁磁序)形

成. 随掺杂量的增大,  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  层成为磁性层, 它和  $\text{Mn-O-Mn}$  形成两个亚晶格层, 两个亚晶格层之间存在磁耦合, 随掺杂  $\text{Dy}$  量的增加, 磁耦合强度增加. 我们将  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格的磁矩记为  $M_{\text{La-Dy}}$ , 把  $\text{Mn-O-Mn}$  亚晶格的磁矩记为  $M_{\text{Mn}}$ . 根据 Néel 双格子模型,  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  和  $\text{Mn-O-Mn}$  亚晶格内部是铁磁性排列, 而  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格与  $\text{Mn-O-Mn}$  亚晶格之间是反铁磁排列的, 因此体系净磁矩  $M_s$  为  $M_s$ .

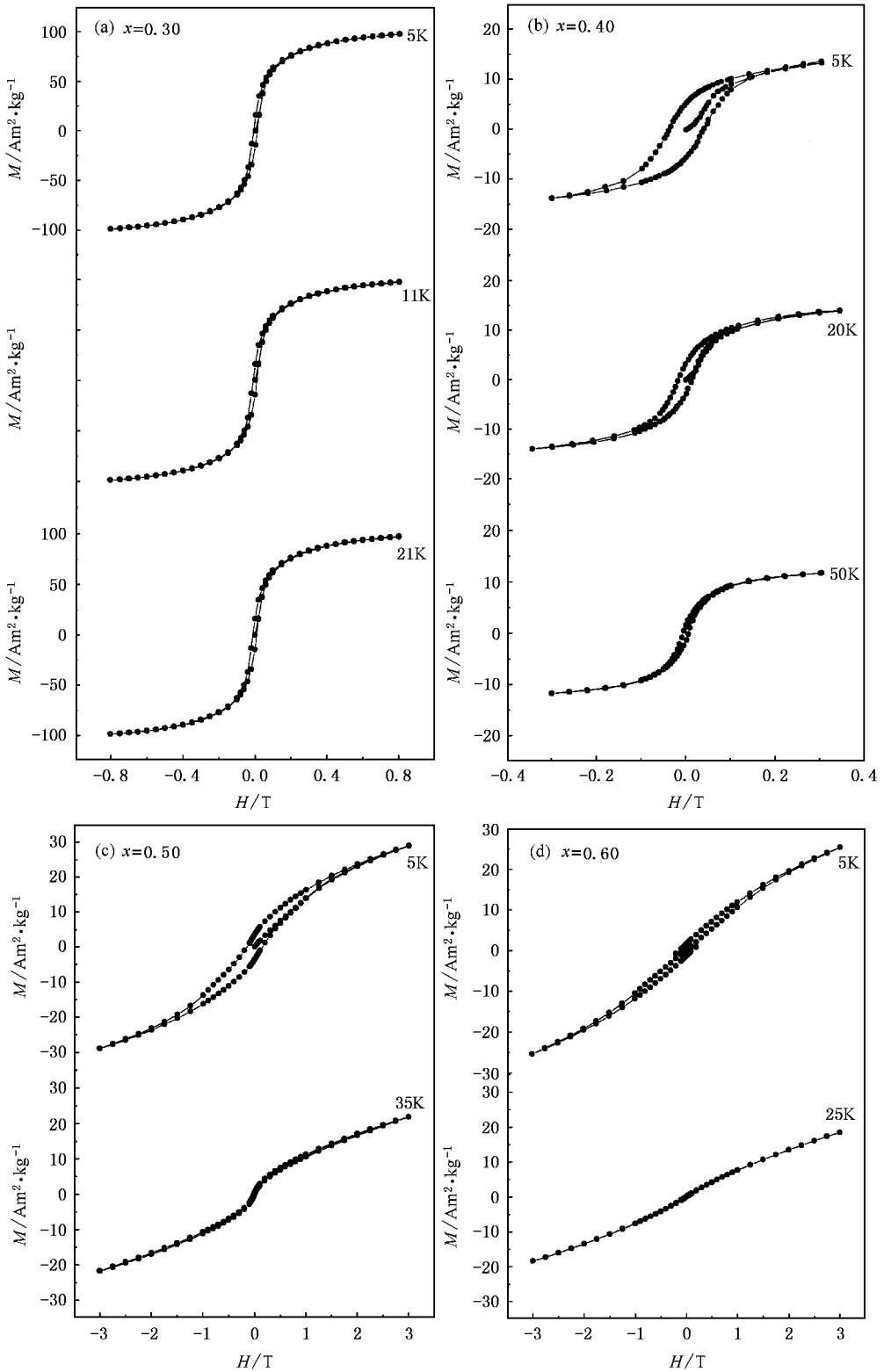


图3  $\text{La}_{0.7-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  系列样品的  $M-H$  曲线

$$= M_{\text{Mn}} - M_{\text{La-Dy}} \text{ 或 } M_s = M_{\text{La-Dy}} - M_{\text{Mn}} .$$

当  $x = 0.30$  时, 在  $T < T_N$  温区内, Mn-O-Mn 亚晶格和  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格都处在铁磁态, 由于此

时  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格磁性较弱, 体系的  $M_s = M_{\text{Mn}} - M_{\text{La-Dy}}$ . 低温时, 因为两个亚晶格间的耦合较强, 致使  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格的磁畴不能旋转, 样品反

映出明显的反铁磁特征. 随温度的升高, 热涨落开始起作用, 热效应提供的能量使两个亚晶格间的耦合逐渐减弱, 同时由于在所有温度下  $H_s = 0$ , 所以在测量场 0.01T 作用下, 一些  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格的磁畴发生旋转, 趋于平行外磁场, 使磁化强度在一定程度上增加, 最终在  $T = 11\text{K}$ , 即  $T_N$  处,  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格与  $\text{Mn-O-Mn}$  亚晶格都平行于外磁场排列,  $M_s = M_{\text{Mn}} + M_{\text{La-Dy}}$ ,  $M$  出现极大, 在高于  $T_N$  的温区, 随温度进一步上升, 热效应对  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格磁矩的影响超过外磁场, 破坏了  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格自旋磁矩的有序排列, 由 FM 转变到 PM,  $M$  减小, 21K 时,  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格完全进入 PM, 畴内  $M_{\text{La-Dy}} = 0$ ,  $M_s = M_{\text{Mn}}$ , 总磁化强度  $M$  达到最小, 当继续升高温度, 更高的能量使  $\text{Mn-O-Mn}$  团簇磁矩发生旋转, 逐渐与外磁场方向一致, 从而使  $M$  逐渐增大, 这个过程形成了  $M-T$  曲线上的尖峰. 当温度超过  $T_c$  时,  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格与  $\text{Mn-O-Mn}$  亚晶格受热涨落的影响更大, 团簇内磁矩变得无序, 整个系统变为顺磁态,  $M$  随温度上升而下降. 21K 时也相应于出现 AFM 的起始温度  $T_N^{\text{ONSET}}$ , 当  $T > T_N^{\text{ONSET}}$  时, 从图 3(b) 看到 ZFC 和 FC 的  $M-T$  曲线是典型的自旋团簇曲线.

$x = 0.40$  时, 由于  $H_s(5\text{K}) = 0.04\text{T}$  和  $H_s(T_N = 20\text{K}) = 0.0165\text{T}$  都大于测量场 0.01T, 磁矩的转动是困难的, 所以从 5K 到  $T_N$  时, 在测量场和热涨落的作用下, 只有一些  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格的磁畴平行于外磁场排列,  $M_s$  只是缓慢增加. 对 ZFC 的  $M-T$  关系, 在  $T_N$  时, 由于  $H_s$  大于测量场,  $M$  并不达到最大, 直到 50K 时  $H_s = 0.004\text{T} < 0.01\text{T}$ ,  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格的磁畴完全平行于场,  $M$  达到最大. 很明显, 由于  $H_s$  的存在, 使  $x = 0.30$  时  $H_s = 0$  造成的尖峰在  $x = 0.40$  时被抹平. 当  $T > T_N$  时, 像  $x = 0.30$  一样是自旋团簇特征.

当  $x = 0.50$  时, 掺杂浓度更高, 体系的  $M_s = M_{\text{La-Dy}} - M_{\text{Mn}}$ . 从图 3(c) 看到  $H_s(35\text{K}) = 0$ , 说明  $T > 35\text{K}$  时, 在热效应和测量场 0.01T 作用下, 两个亚晶格的磁矩都趋向沿着外场方向, 图 3(d) 给出 FC 的  $M-T$  曲线在  $T_N = 40\text{K}$  时  $M$  最大, 这说明当  $T < T_N$  时,  $M_{\text{La-Dy}} > M_{\text{Mn}}$ , 因为  $M_{\text{La-Dy}}$  是  $\text{Mn-O-Mn}$  进入 FM 后感应起的, 但  $\text{Dy}$  的大的磁矩使一旦形成 FM 后将出现大的  $M_{\text{La-Dy}}$ , 只有体系的  $M_s$  为  $M_{\text{La-Dy}} - M_{\text{Mn}}$ , 随  $T$  降低才有  $M_s$  减小. 当温度降到到一个补偿温度(约

为 20K) 时  $M_s = 0$ , 当  $T < 20\text{K}$ ,  $M_s = M_{\text{La-Dy}} - M_{\text{Mn}} < 0$ . 补偿点现象的出现是因为  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格的磁性与  $\text{Mn-O-Mn}$  亚晶格的磁性随着温度变化有不同的变化关系,  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格的磁性受温度影响较小,  $\text{Mn-O-Mn}$  亚晶格的磁性受温度影响较大, 当温度高于补偿点时,  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格的磁性强于  $\text{Mn-O-Mn}$  亚晶格的磁性,  $M_s$  为正值. 当温度低于补偿点时,  $\text{Mn-O-Mn}$  由于双交换作用使磁性随温度降低急剧增大,  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格的磁性弱于  $\text{Mn-O-Mn}$  亚晶格的磁性, 同时 20K 以下体系的  $H_s$  大约为 0.09T, 由 5K 时  $H_s = 0.15\text{T}$ , 35K 时  $H_s = 0$  内插计算出的, 较大, 测量场和热运动提供的能量不足以使  $M_s$  旋转到场方向, 因此在这个温区所测量的磁化强度为负值. 我们知道, 补偿点现象是亚铁磁性的一个特征, 说明当掺杂浓度  $x = 0.50$  时  $\text{La}_{0.2}\text{Dy}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  样品进入亚铁磁状态, 比  $\text{Gd}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  亚铁磁行为<sup>[6]</sup>(补偿温度大约 15K) 更明显, 这是由于  $\text{Dy}^{3+}$  的磁矩 ( $\mu_{\text{eff}} \sim 10.6\mu_B$ ) 远大于  $\text{Gd}^{3+}$  的磁矩 ( $\mu_{\text{eff}} \sim 7.94\mu_B$ ). 对 ZFC 在 5K 时, 磁畴是无规取向的  $\sum_i M_{\text{Si}} = 0$ ,  $M_{\text{Si}}$  为第  $i$  个畴. 加上 0.01T 场后, 部分的无规取向畴转到场方向, 所以出现一个正的  $M$ ; 从 FC 知道 5K 时  $M_{\text{Mn}} > M_{\text{La-Dy}}$ , 此时的  $M = M_s = M_{\text{Mn}} - M_{\text{La-Dy}}$ . 随  $T$  增加  $M_{\text{Mn}}$  减小, 所以  $M$  随  $T$  增加而减小, 但另一方面, 随  $T$  增加  $H_s$  减小, 畴逐渐转向平行于场, 因此  $M$  增加. 到 35K 时  $H_s = 0$ , 畴可自由转动, 两个因素竞争结果在 35K 出现  $M-T$  的谷.  $T > 35\text{K}$ ,  $M_s$  完全沿场方向,  $M_s = M_{\text{La-Dy}} + M_{\text{Mn}}$ , 直到  $T_N = 43\text{K}$ . 大于  $T_N$  的  $M$  完全为  $M_{\text{Mn}}$  支配, 自旋团簇的  $M$  逐渐减小, 因此, 在  $T_N$  形成  $M-T$  的峰.

当  $x = 0.60$  0.70 时, 掺杂浓度更高,  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格磁性很强, 抑制了  $\text{Mn-O-Mn}$  亚晶格磁性, 因此体系  $M_s = M_{\text{La-Dy}} - M_{\text{Mn}}$  总是正的. FC 曲线有与 ZFC 曲线相似的变化规律, 只是  $M$  略高于 ZFC 曲线, 这是因为, 在加场冷却过程中, 体系从室温降到 5K 时已有一些离子或团簇磁矩发生旋转从而平行于外磁场排列, 所以 FC 曲线  $M$  比 ZFC 曲线  $M$  要大一些, 但变化规律一致于  $x = 0.50$  时 ZFC 的  $M-T$  曲线.

### 3.1.4. 理论与实验的比较

根据 Néel 双格子模型,

$$M_s = M_{\text{La-Dy}} - M_{\text{Mn}}, \quad (1)$$

其中  $M_{\text{La-Dy}}$  和  $M_{\text{Mn}}$  分别为  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格和  $\text{Mn-}$

O-Mn 亚晶格的磁化强度. 根据分子场理论, 对  $\text{La}_{0.7-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  体系  $M_{\text{La-Dy}}$  和  $M_{\text{Mn}}$  可表示为

$$M_{\text{La-Dy}} = xNg_{\text{La-Dy}}J_{\text{La-Dy}}\mu_B B_J(y_{\text{La-Dy}}), \quad (2)$$

$$M_{\text{Mn}} = Ng_{\text{Mn}}J_{\text{Mn}}\mu_B B_J(y_{\text{Mn}}), \quad (3)$$

$$y_{\text{La-Dy}} = g_{\text{La-Dy}}J_{\text{La-Dy}}\mu_B H_{\text{La-Dy}}/kT, \quad (4)$$

$$y_{\text{Mn}} = g_{\text{Mn}}J_{\text{Mn}}\mu_B H_{\text{Mn}}/kT, \quad (5)$$

这里  $H_{\text{La-Dy}}$  和  $H_{\text{Mn}}$  是作用在  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格和  $\text{Mn-O-Mn}$  亚晶格上的总分子场.

$$H_{\text{La-Dy}} = H_0 + \gamma_{\text{MnLa-Dy}}(-M_{\text{Mn}} + \beta M_{\text{La-Dy}}), \quad (6)$$

$$H_{\text{Mn}} = H_0 + \gamma_{\text{MnLa-Dy}}(\alpha M_{\text{Mn}} - M_{\text{La-Dy}}), \quad (7)$$

$\alpha, \beta, \gamma_{\text{MnLa-Dy}}$  是分子场系数.

图 4 给出了根据上面分子场理论计算得出的  $x = 0.5$  样品在  $T_N$  以下的 FC 理论拟合曲线, 结果基本上符合实验曲线. 因为只有在  $T_N$  以下,  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{-O}$  亚晶格和  $\text{Mn-O-Mn}$  亚晶格才形成 Néel 双亚晶格模型, 所以在  $T_N$  以上, 没有进行理论拟合.

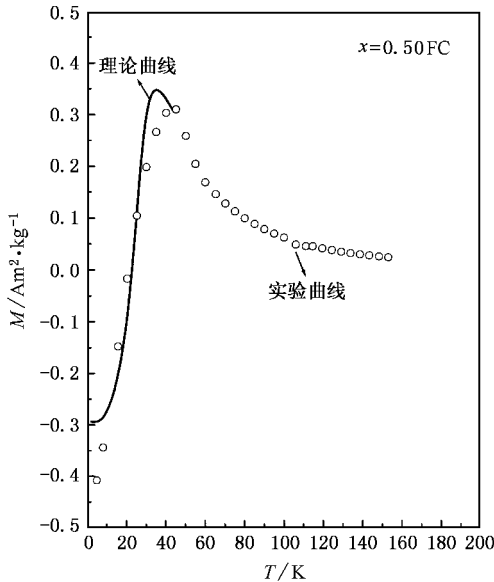


图 4  $\text{La}_{0.2}\text{Dy}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  样品实验和理论拟合  $M-T$  的 FC 曲线

### 3.2. Dy 掺杂对输运性质的影响

#### 3.2.1. $\rho-T$ 关系

随 Dy 含量增加,  $\text{La}_{0.7-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  体系出现复杂的磁行为, 在这些磁背景下将导致不同的输运行为. 图 5 给出了不同 Dy 掺杂下 0T, 1T 和 6T 磁场下的电阻率曲线, 定义  $T_p$  为  $d\rho/dt = 0$ . 从图 5 可以看到相应于以上磁结构的变化, 也出现相应的四类  $\rho-T$  关系: 1) 当  $x = 0.00$ ,  $\rho-T$  曲线显示出金属特性

(图 5(a)). 2) 当  $x = 0.30, 0.40$  时, 伴随 IM 相变,  $\text{La}_{0.7-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  在  $T_p$  附近电阻率曲线出现峰值,  $T_p$  与 PM-FM 相变的起始温度  $T_c^{\text{ONEST}}$  相对应, 随着 Dy 掺杂浓度的增加, 其峰值对应的温度逐渐移向低温区, 显然这个  $\rho-T$  关系与自旋团簇玻璃态相对应. 值得指出的是  $x = 0.40$  的电阻率比  $x = 0.30$  的电阻率突然增加了 4 个量级 (图 5(b)(c)). 3) 当  $x = 0.50$  时, 虽然在  $T_p$  附近存在 IM 相变, 但在  $T < T_p$  温区随温度的降低,  $\rho$  下降后又折转上升, 再现绝缘体特征, 这是在  $\text{ABO}_3$  结构的 CMR 材料中很少见的 (图 5(d)), 显然与复杂的磁背景相联系. 4) 当  $x = 0.60, 0.70$  时, 虽然有磁相变发生, 但电阻率曲线在远离于磁相变的温区就表现为绝缘体行为 (图 5(e)(f)).

#### 3.2.2. $\rho-T$ 与磁性关系

从图 2 的  $M-T$  曲线可见, 在  $T_N < T < T_c$  的温区内,  $x = 0.30$  和  $x = 0.40$  样品是自旋团簇玻璃态, 说明在此掺杂下 Dy 在  $\text{La-O}$  层中割断了  $\text{La-O-La}(\text{Sr})$  形成  $\text{La-O-Dy}$ , 无规分布的 Dy 的磁势和库仑势使  $\text{Mn-O-Mn}$  不能形成均匀的长程序, 而造成大小不同的  $\text{Mn-O-Mn}$  团簇. 载流子在 PM 区受到两类散射: 一类是团簇内不均匀的 PM 态无规势的散射, 形成了 VRH 导电的背景; 另一类是团簇界面散射, 载流子在团簇之间的跃迁显然不是近邻跃迁, 而是不同距离间的跃迁, 也造成了 VRH 导电, 但界面散射与温度无关. 从图 5 可见  $x = 0.30, x = 0.40$  的样品在 PM-FM 相变后, 团簇内无序磁势消失, VRH 背景不存在, VRH 也将退局域为自由载流子. 实验结果指出,  $x$  从 0.30 到 0.40 使  $\rho$  增加了 4 个数量级, 这个事实说明, 对于  $x = 0.30, x = 0.40$  的样品, 在 PM 态变程跃迁导电主要是团簇内部不均匀的 PM 态的散射在起作用,  $x$  从 0.30 到 0.40 团簇尺寸减小, 在小尺寸团簇中 PM 的不均匀性大大增强, 造成了强的无规势, 导致  $x$  从 0.30 到 0.40 时  $\rho$  增加了 4 个数量级.

对于  $x \geq 0.50$  的样品, 导电机理虽然也满足 VRH, 但对这些高掺杂区的 VRH 的起源与  $x = 0.30, 0.40$  的样品是不一样的. 此时 Dy 不是以个体方式无规分布于  $\text{La-O-La}(\text{Sr})$  中, 而是存在  $\text{Dy-O-Dy}$  链, PM 态  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$  的双交换作用是在  $\text{Dy-O-Dy}$  强的磁势背景下, 高掺杂时  $e_g$  运动在高密度 Dy 无序磁势和库仑势中, 这正是 Mott 理论要求的 VRH 导电的无序势背景, 实验结果与 VRH 导电模型很好的符

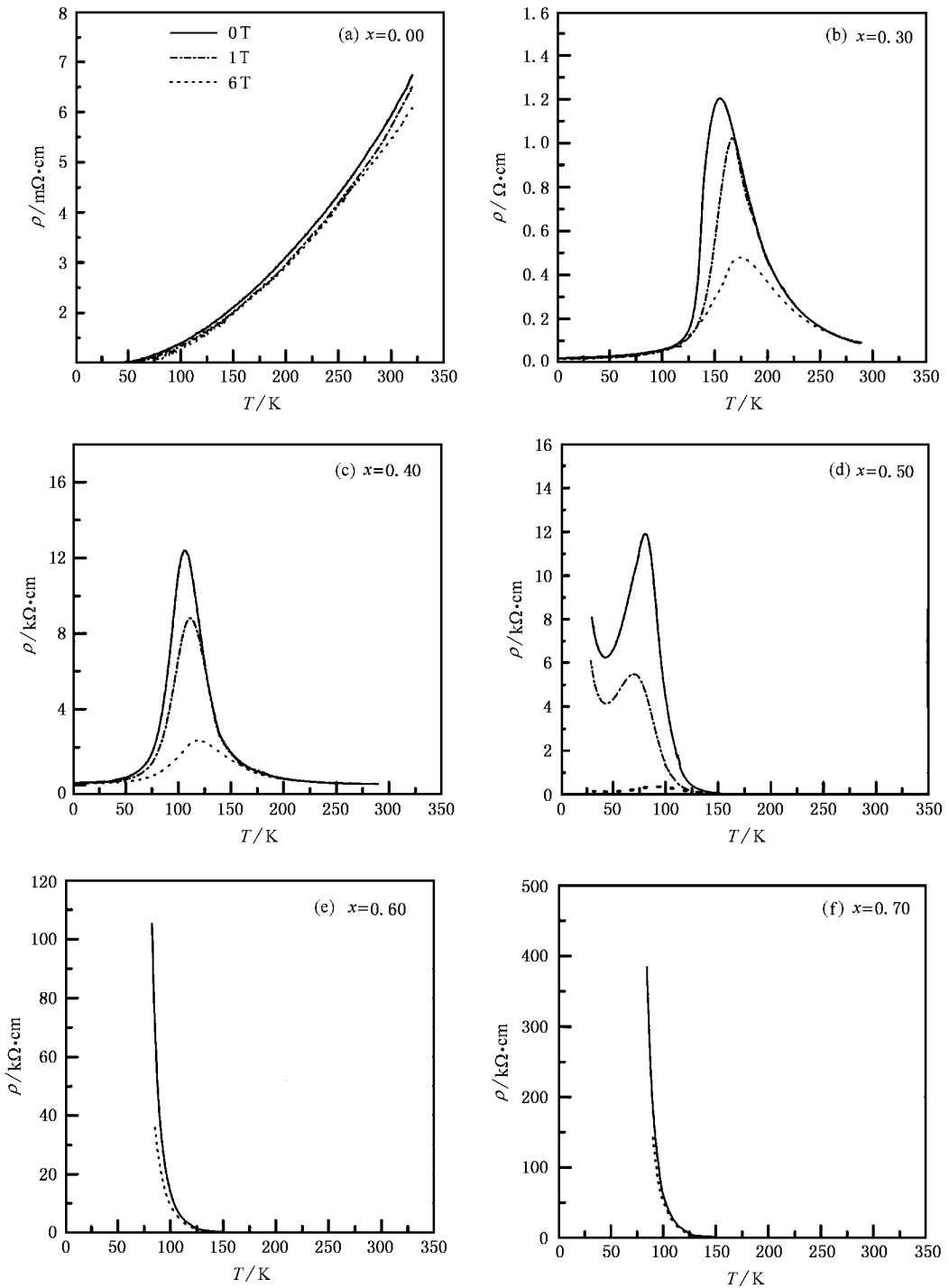


图 5  $\text{La}_{0.7-x}\text{Dy}_x\text{Sn}_{0.3}\text{MnO}_3$  系列样品在不同磁场下的  $\rho-T$  曲线

合。从图 5(e) 和 (f) 看到  $x = 0.60, 0.70$  的样品在远离磁相变温区已呈现绝缘态。

图 5(d) 显示的  $x = 0.50$  样品的反常行为, 与它正从自旋团簇玻璃态向亚铁磁状态转变有关, 在大于 30 K 温区,  $\rho-T$  关系与自旋团簇玻璃态 ( $x = 0.30, x = 0.40$ ) 是一致的, 存在 IM 相变, 但金属性不

像  $x = 0.30$  和 0.40 那样一直保持到低温, IM 相变后  $\rho$  大约降低了 50% (即从  $12.0 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$  降到  $6.0 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ ) 在 43 K 降到最低, 以后随温度降低又迅速增加。从图 2(d) 的  $M-T$  曲线给出, 在温度低于  $T_N = 43 \text{ K}$  时, 体系已呈现明显的亚铁磁状态。Mn-O-Mn 层中运动的电子是在  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{O}$  的 AFM 背景中,

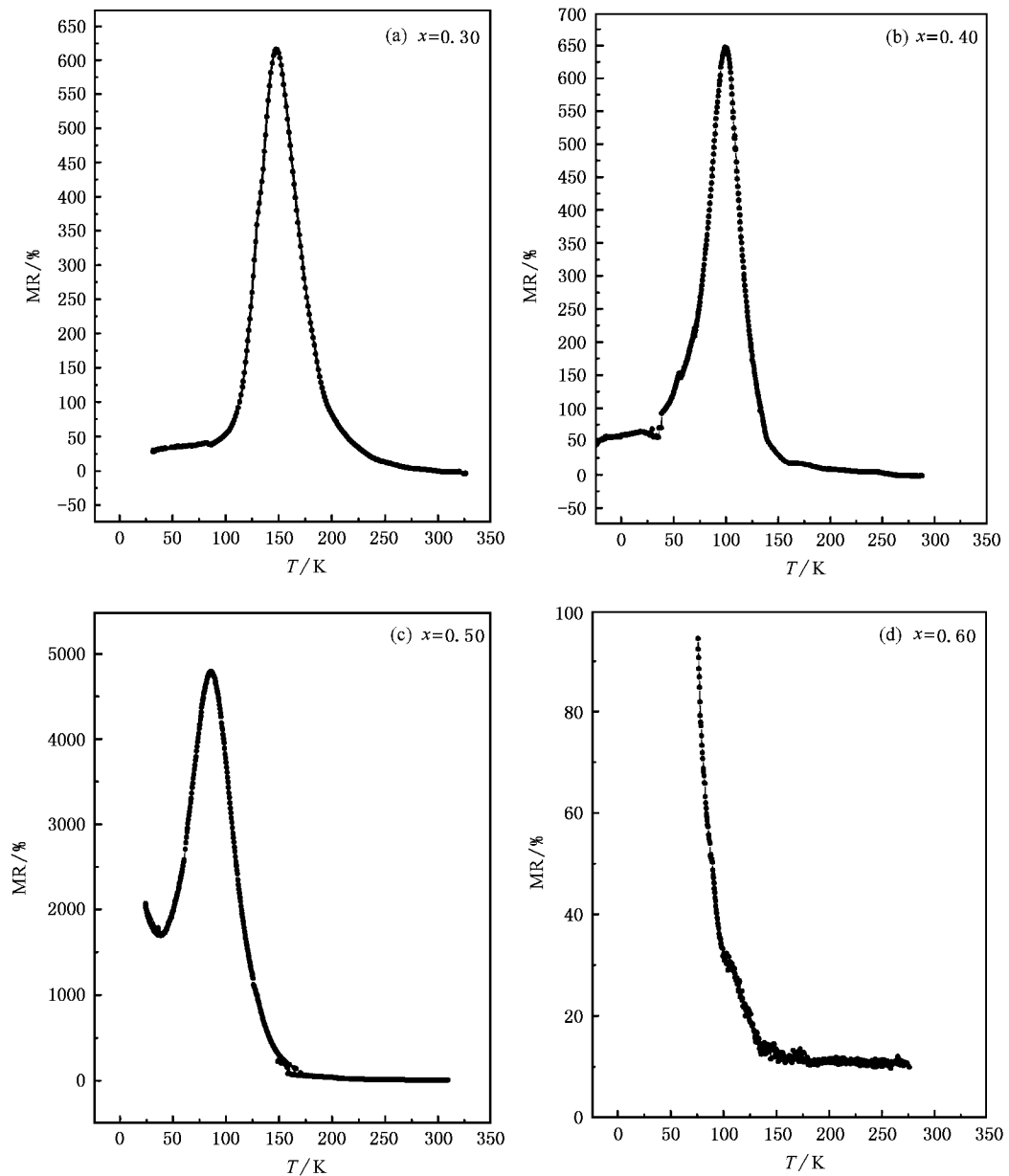


图6  $\text{La}_{0.7-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  系列样品在( $H=0\text{T}/6\text{T}$ )磁场下的 MR- $T$  曲线

导致  $\rho$  在低温区随温度下降后又转折上升,  $\rho$ - $T$  曲线再现绝缘体特征。有报道称,在  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_3$  的  $\rho$ - $T$  关系<sup>[9,10]</sup>及双层钙钛矿结构  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.32$ ) 单相薄膜的  $\rho$ - $T$  关系中<sup>[11]</sup>也发现 IM 相变后又呈现绝缘体的情况。

### 3.3. CMR 效应

图6给出了  $\text{La}_{0.7-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  体系在( $H=0\text{T}/6\text{T}$ )磁场下的 MR- $T$  曲线,这里 MR 定义为

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

从图6可以看出对存在 IM 相变的样品(即  $x \leq 0.50$ ),在转变温度附近 MR 出现峰值,样品的磁电阻效应出现在 IM 相变温度附近,随着掺杂的增加样品的 MR 迅速增加,当  $x=0.30$  时 MR 大约为 625%,当  $x=0.40$  时 MR 大约为 650%,对  $x=0.50$  的样品下,最大 MR 可以达到 5000%。主要原因是: Dy 离子的磁矩对  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{O}$  亚晶格内部强磁场作出了贡献。从图3上看 6T 都远大于  $H_s$ ,因此在 6T 磁场的的作用下,使得  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Dy})\text{O}$  亚晶格的磁矩转向与外加磁场平行。Mn-O-Mn 亚晶格中的载流子处在内部磁场与外加磁场形成的合场中,因此 CMR



效应增强了. 对于  $x = 0.60$ ,  $x = 0.70$  样品, 由于远在磁相变出现的温区已呈现绝缘体行为, 电阻率在磁场和零场下变化不大, MR 较小.

Dy 掺杂使 MR 显著增强, 不仅对实际应用非常重要, 而且也为锰氧化物中的巨磁电阻机理提供了信息. 最近的研究结果表明, 在  $T_c$  附近锰氧化物中存在相分离<sup>[12]</sup>, 即同时存在空间上不均匀的金属区和绝缘区, 而铁磁性金属区随温度或外加磁场而扩展, 将导致 IM 转变. 从这一角度出发, Dy 掺杂导致 IM 转变和磁电阻的显著增强可以从两方面来理解: 一方面由于平均 A 位离子半径随 Dy 含量增加而减小, 导致 Mn-O-Mn 键逐渐弯曲, 使得载流子有效质量增加从而迁移率减小, 所以电阻率峰值升高. 另一方面, 非磁性的 La 被磁性的 Dy 替代会引起额外的磁性耦合 (Dy<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> 亚晶格), 并且该耦合是反铁磁性的. 由于上述两方面原因, 载流子更加局域化, 使得金属区的扩展在温度不是足够低的时候很微弱, 这意味着在  $T_c$  附近的相分离的形式是许多孤立的小金属区, 而不是少量的大金属区, 与绝缘区共存. 当大量的小金属区在铁磁相变的触发下, 在很窄的温区内几乎同时一致地进行扩展, 将会导致电阻率急剧陡降, 造成更加显著的 IM 转变. 同时, 由于引入的额外磁性耦合可以被外加磁场控制和改变, 所以体系的微观磁结构 (即铁磁性金属区的数量和大小) 对外加磁场更加敏感. 从而使磁电阻 (特别是低场磁电阻) 显著增强. 从图 5 可以看到电阻率的峰值在 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, 一个是热涨落在磁场的作用下被压低, 因此金属绝缘体转变温度移向高温,

另一个作用是同样温度下铁磁态变得更加有序, 减弱对载流子的散射, 因此磁场下的阻值比零场下的阻值小, 这两个作用导致 CMR 效应的产生.

## 4. 结 论

1. 高掺杂 Dy 对 La 的替代将导致体系磁结构出现变化:

当  $x = 0.30, 0.40$  时, 在  $T_N < T < T_c$  的温区内表现为自旋团簇玻璃态, 在  $T < T_N$  的低温区, La (Sr, Dy)O 亚晶格与 Mn-O-Mn 亚晶格的磁性耦合, 导致两个亚晶格磁矩的反铁磁排列, 出现了反铁磁行为.

对  $x = 0.30$ , 在大约  $T_N$  处出现一个磁化强度尖峰, 来源于  $H_S = 0$ , Mn-O-Mn 亚晶格磁畴可自由旋转. 对  $x = 0.40$ ,  $H_S$  大于测量场以致抹平了  $T_N$  处的尖峰.

当  $x = 0.50$  时, La (Sr, Dy)O 亚晶格的磁性与 Mn-O-Mn 亚晶格的磁性相当, 体系表现为亚铁磁状态,  $M$  出现了负值.

当  $x = 0.60, 0.70$  时, 由于 La (Sr, Dy)O 亚晶格的作用很强, 磁性主要为 La (Sr, Dy)O 亚晶格支配.

2. 体系的  $M-T$  曲线在高掺杂时发生异常, 来源于 La (Sr, Dy)O 亚晶格和 Mn-O-Mn 亚晶格间的相互竞争作用.

3. 随着体系磁结构的变化, 其类半导体的输运机理从极化子跃迁向变程跃迁过渡, 额外磁性耦合将导致 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] Liu N et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3168 (in Chinese) [刘宁等 2003 物理学报 **52** 3168]

[4] Blasco J et al 1996 *J. Phys. Condense. Matter* **8** 7427

[5] Marquina C, Algarabel P and Moral A D 1995 *Solid State Commun.* **96** 627

[6] Snyder G J et al 1997 *Phys. Rev. B* **55** 6453

[7] Hwang H Y et al 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 914

[8] Fpontcuberta J et al 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1122

[9] Wang Z H et al 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 757 (in Chinese) [王志宏等 1999 物理学报 **48** 757]

[10] Li G et al 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 505 (in Chinese) [李广等 1999 物理学报 **48** 505]

[11] Cha M L et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 498 (in Chinese) [茶丽梅等 2003 物理学报 **52** 498]

[12] Fath M et al 1999 *Science* **285** 1540

# Influence of heavy-doping with Dy on the magnetic and electrical properties in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ \*

Cai Zhi-Rang<sup>1)</sup> Liu Ning<sup>1,2)</sup> Tong Wei<sup>2)</sup> Zhang Yu-Heng<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Materials Research Laboratory, Suzhou College, Suzhou 234000, China*

<sup>2)</sup> *Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*

( Received 27 February 2004 ; revised manuscript received 3 June 2004 )

## Abstract

The  $M$ - $T$  curves,  $M$ - $H$  curves,  $\rho$ - $T$  curves and MR- $T$  curves of  $\text{La}_{0.7-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.00, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60$  and  $0.70$ ) are studied. Experimental results indicate that with increasing doping concentration of Dy, the system changes from long-range ferromagnetic order to cluster-spin glass state, then to antiferromagnetic state and to subferromagnetic state. For  $x = 0.3$ , there appears a peak on the  $M$ - $T$  curve near  $T_N$ , however, it disappears at  $x = 0.4$ . For  $x = 0.5$ , and zero field cooling (ZFC) the curve shows a valley, and then a peak at  $T_N$ ; after the 0.01 T field cooling process, the initial value of  $M$  is negative at low temperatures. For  $x = 0.60$  and  $0.70$ , their ZFC and FC  $M$ - $T$  curves are both similar to the ZFC one of  $x = 0.50$ , and the transport properties at heavy doping become abnormal under a magnetic background. The peculiar phenomena shown above can be interpreted in terms of the Néel's double-lattice model combined with the results of  $M$ - $H$  hysteresis at the characteristic temperatures.

**Keywords** : magnetic structure, transport properties, colossal magnetoresistance effect

**PACC** : 7550L, 7210

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10334090 ) and the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 001CB610604 ).