

La_{0.67}Sr_{0.08}Na_{0.25}MnO₃ 的奇特输运性质及 CMR 效应*

彭振生^{1,2)†} 唐永刚¹⁾ 严国清¹⁾ 郭焕银¹⁾ 毛 强¹⁾

1) 宿州学院巨磁材料研究室, 宿州 234000)

2) 中国科学技术大学结构分析重点实验室, 合肥 230026)

(2006 年 7 月 12 日收到, 2006 年 8 月 15 日收到修改稿)

用固相反应法制备了 La_{0.67}Sr_{0.08}Na_{0.25}MnO₃ 样品. 通过磁化强度-温度($M-T$)曲线、电阻率-温度($\rho-T$)曲线以及 $\rho-T$ 拟合曲线研究了样品的输运性质及庞磁电阻(colossal magnetoresistance, CMR)效应. 结果表明, $\rho-T$ 曲线和磁电阻-温度(MR- T)曲线均出现双峰现象, 高温峰是伴随顺磁-铁磁(PM-FM)相变出现绝缘体-金属(I-M)相变, 低温峰是颗粒界面效应, 两个绝缘相输运机理不同. 较低温度下($248\text{K} < T < 274\text{K}$), $\rho(T)$ 符合极化子的可变程跃迁模型, 而在更高温度区($330\text{K} < T < 374\text{K}$), $\rho(T)$ 符合极化子近邻跃迁模型; 两个类金属相输运机理也不同: 在低温区($67\text{K} < T < 186\text{K}$), 满足 $\rho-T^{2.5}$ 关系, 输运机理是自旋波散射和电-磁子散射作用, 而在高温区($292\text{K} < T < 304\text{K}$), 满足 $\rho-T^2$ 关系, 输运机理是单磁子散射作用.

关键词: 庞磁电阻, 金属-绝缘体转变, 晶界效应, 输运行为

PACC: 7530V, 7130

1. 引 言

具有 ABO₃ 钙钛矿结构的锰氧化物庞磁电阻(CMR)材料, 由于其潜在的应用前景和丰富的物理内容, 引起了广泛关注^[1-6]. 对锰氧化物而言, 其母体材料 RMnO₃ ($R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ 等稀土元素)为反铁磁长程有序绝缘体, 当掺入二价碱土元素 Ca, Sr, Ba 等后, 形成具有庞磁电阻效应的 R_{1-x}A_xMnO₃ (A 代表碱土元素)钙钛矿锰氧化物^[7-9]. 对锰氧化物体系中的 CMR 效应的产生机理, 最初比较统一的认识是所谓的双交换(double exchange, DE)机理和 Jahn-Teller(J-T)畸变. 但是随着研究的深入, 人们又在各种掺杂的锰氧化物中发现了大量有趣而只用“双交换作用”和“J-T 效应”解释不了的现象, 例如电荷/轨道有序、自旋玻璃态、电荷有序反铁磁和铁磁团簇共存等等. 由此引申出很多新的理论和现象, 如巡游电子之间的库仑相互作用、小极化子、电-声子的相互作用、电-磁子之间的作用、相分离、多相间竞争机理等. 对于这些丰富的物理现象, 尽管已经做了大量理论和实验工作, 但迄今为止, 尚未见有一套理论能对

这些现象给予完满的解释.

本文研究了 La_{0.67}Sr_{0.08}Na_{0.25}MnO₃ 体系的输运性质及 CMR 效应, 结果表明: $\rho-T$ 曲线出现双峰, 零场下峰值电阻对应的温度分别为 $T_{P1} = 318\text{K}$, $T_{P2} = 216\text{K}$; MR- T 曲线也出现双峰, 峰值 MR 对应的温度 $T_{M1} = 314\text{K}$, $T_{M2} = 194\text{K}$, 且在 5—350 K 范围内 MR 均比较明显, 最大值为 48.4%, 最小值也有 9.4%. 本文对不同温区的 $\rho-T$ 曲线采用不同模型进行拟合, 探讨其输运机制, 这为强关联锰氧化物体系物理机理的理解提供了重要的实验资料.

2. 实 验

采用固相反应法制备了 La_{0.67}Sr_{0.08}Na_{0.25}MnO₃ 多晶样品. 其制备过程如下: 将高纯度的 La₂O₃ 在 800°C 下脱水 8h (因为 La₂O₃ 在空气中极易吸水), 与高纯度的 Na₂O, SrCO₃, MnO₂ 化学试剂按名义组分进行配比, 充分混合和研磨后在 900°C 下预烧 12h, 自然冷却后, 取出样品仔细研磨, 分别在 1000°C, 1100°C, 1200°C 烧结 12h, 以获得良好结晶. 最后将样

* 国家自然科学基金重点项目(批准号:19934003)安徽省教育厅自然科学研究计划项目(批准号 2004KJ331), 安徽省高等学校自然科学研究项目(批准号 2005KJ234, 2006KJ266B)宿州学院教授(博士)科研启动基金(批准号 2006JB02)资助的课题.

† E-mail: ahpengzhsh1948@126.com

品压成直径 13 mm,厚度约为 1 mm 的圆片,最终在 1300°C 烧结 24 h,并切割成长条块状样品.

样品的粉末 X 射线衍射在 Rigaku-D/max- γ A 衍射仪上用高强度的 Cu- $K\alpha$ 射线进行. M - T 曲线的测量使用的是超导量子干涉仪(SQUID),分别在零场和 0.01T 中将样品冷却到 5K,再升温测量.零场和磁场下($H = 5$ T)的电阻率用标准的四引线法测量,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—10 mA 之间的某一定值,以满足所需的灵敏度.

3. 结果与讨论

X 射线衍射谱表明,晶体结构为菱面体对称,保持良好的单相,没有任何杂峰出现(图略).

3.1. 宏观磁性质

图 1 为 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.08}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 样品的零场冷却(ZFC)和加场冷却(FC)的磁化强度-温度曲线(M - T) (外加磁场 $B = 0.01$ T).图中空心线表示 ZFC,实心线表示 FC.居里温度 T_c 定义在 M - T 曲线的 dM/dT 的极小值处, $T_c = 300$ K.样品的 ZFC 曲线和 FC 曲线明显不同,表明 Mn—O—Mn 不能够形成长程有序,而是形成铁磁团簇.

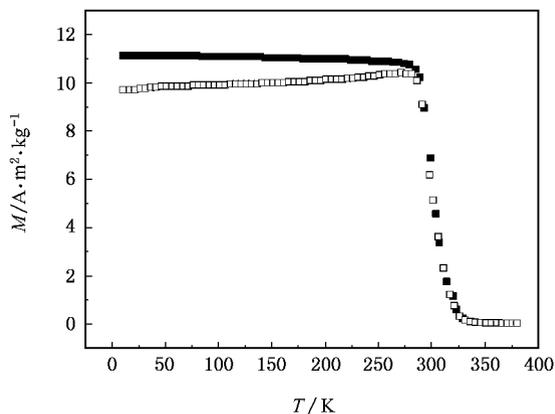


图 1 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.08}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 的 M - T 曲线

3.2. ρ - T 曲线的双峰现象

在掺杂钙钛矿锰氧化物中的 ρ - T 曲线出现双峰现象已有一些报道^[10-12].图 2 为 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.08}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 样品的 ρ - T 曲线.在零场和加场的 ρ - T 曲线均出现双峰.样品在磁场下的电阻率均低于零场下的,

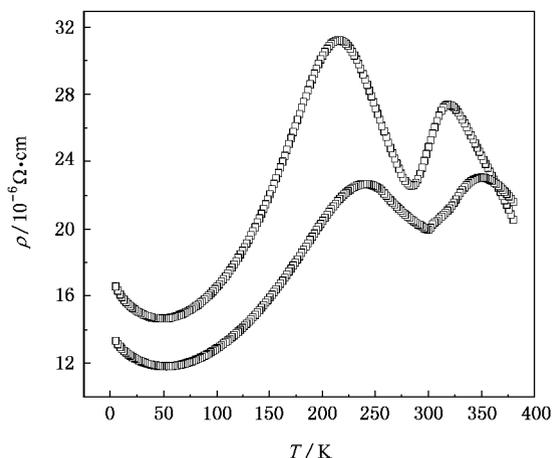


图 2 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.08}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 样品的 ρ - T 曲线

绝缘体-金属相变峰值温度 T_p 向高温方向移动,并且电阻率峰值电阻被压低.零场下,在较高温度 $T_{p1} = 318$ K 出现一个较尖锐的峰,在较低温度 $T_{p2} = 216$ K 出现一个较宽化的峰,且峰值电阻较大.发生两次金属-绝缘体(M-I)转变. ρ - T 曲线出现双峰,是材料中几种因素(影响材料输运性质的因素)竞争的结果.

可以看出, $T_{p1} = 318$ K 的第一个转变峰是材料由顺磁态向铁磁团簇态转变时,电子自旋的排列对材料输运性质的影响直接导致的.当温度低于居里温度后,样品始终表现为铁磁团簇,磁结构未再发生转变.这说明样品在低温区的 M-I 转变峰($T_{p2} = 216$ K)与磁结构的转变没有直接关系.对于低温区的 M-I 转变峰的产生,我们认为界面及隧道效应,这与席力^[13]和李培刚^[14]的观点一致.在磁性颗粒的界面包裹着一层很薄的磁性离子,尽管它们数量比内部排列的少得多,但由于表面各向异性的作用使它们的磁特性不同于内部,其结果导致在 2 个磁性颗粒间形成一个自旋散射层或称势垒区(几个到几十个原子厚度).根据自旋相关散射及双电流模型,若自旋散射层中的离子自旋平行排列时,则电子容易穿过而形成低电阻,这相当于势垒高度降低;若自旋散射层中的离子自旋反平行排列或各向同性排列,则电子受到剧烈散射不容易穿过而形成高电阻,这相当于势垒高度最高;其他情况介于上述两者之间.低温峰的出现是影响输运性质的多种因素竞争的结果.

在居里温度附近,热扰动降低,晶格散射作用减小,使磁相关散射与晶格散射可以抗衡,随温度降

低,晶格散射虽然减小(作用较小),但激发载流子的数量减少,导致电阻率增加,但当温度经过居里温度 T_C 后,自旋由完全的无序变为铁磁有序,载流子的磁相关散射减小, e_g 电子变得容易在 Mn 离子间跳跃,使得载流子迁移率增加,电阻率开始降低,从而在 T_C 附近出现一个 M-I 转变峰. 温度低于 T_C 时,载流子所受散射减小,载流子迁移率增加,导致电阻率降低,但随着温度降低,激发的载流子数量进一步减小,导致电阻率再次升高,这样出现第 2 个 M-I 转变峰. 温度低于 T_{I2} (216 K), 随温度降低,热扰动减小,使得磁性颗粒表面磁性离子的磁矩取向趋于平行排列, e_g 电子受到磁相关散射减小,这相当于势垒降低,电子容易穿过而形成低电阻. 从高温峰到低温峰转变处 ($T = 284$ K) 与图 1 中 ZFC 和 FC 磁化曲线分叉温度基本符合,由此也可以判定两个峰形成的机理不同.

3.3. 类金属态的输运机理

对零场下的 $\rho-T$ 曲线,由图 2 可以看出,在 49 K $< T < 216$ K 和 284 K $< T < 318$ K 两个温区 $d\rho/dT > 0$ 属类金属导电. 类金属电阻率的描述有 T^2 关系^[15](单磁子散射), $T^{2.5}$ 关系^[16](自旋波散射和电-磁子之间的散射), $T^{4.5}$ 关系^[17](电-磁子相互作用)等几种.

对于 49 K $< T < 216$ K 温区,我们分别用 $\rho-T^2$, $\rho-T^{2.5}$, $\rho-T^{4.5}$ 进行拟合,由图 3 可以看出,在 67 K— 186 K 温区用 $\rho-T^{2.5}$ 拟合得很好,说明在这一温区的输运机理是自旋波散射和电-磁子之间的散射.

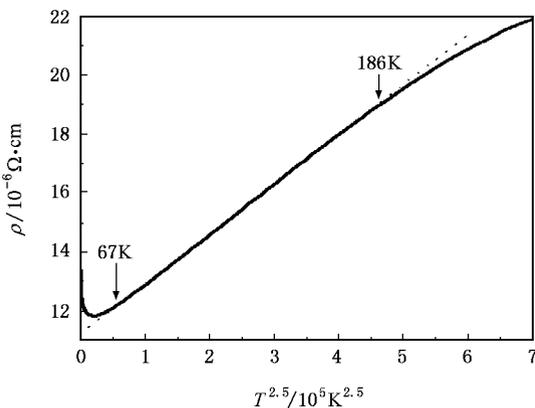


图 3 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.08}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 的 $\rho-T$ 拟合曲线 (49 K $< T < 216$ K)

对于 284 K $< T < 314$ K 温区,我们也分别用 $\rho-T^2$, $\rho-T^{2.5}$, $\rho-T^{4.5}$ 进行拟合,由图 4 可以看出,在 292

K— 304 K 温区用单磁子散射公式 $\rho = \rho_0 + AT^2$ 拟合得很好,说明在 FM 团簇相主要是巡游的单磁子在输运中起作用,这也与最近 Fahl^[18] 提出的观点一致.

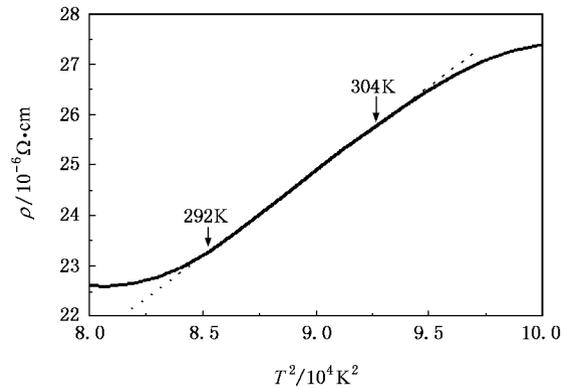


图 4 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.08}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 的 $\rho-T$ 拟合曲线 (284 K $< T < 314$ K)

3.4. 绝缘态的输运机理

混价锰氧化物在绝缘态的输运机理,目前主要有三种不同的观点和模型. 1) 半导体带隙模型 $\rho = \rho_0 \exp(E_a/k_B T)$; 2) 小极化子绝热最近邻跳跃模型 $\rho = AT \exp(E_a/k_B T)$; 3) 变程跳跃模型 $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^4$.

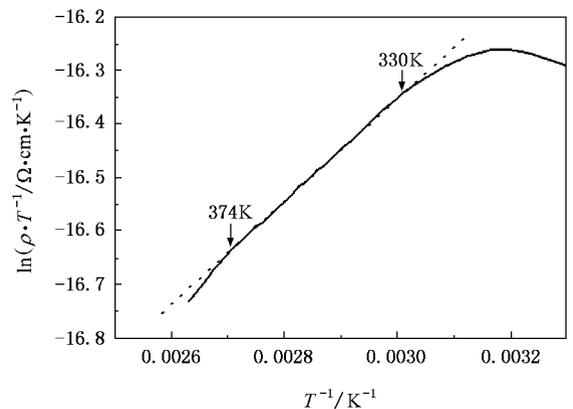


图 5 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.08}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 零场电阻率的拟合曲线 ($T > 314$ K)

零场下的 $\rho-T$ 曲线,对于 $T > 318$ K 温区,我们分别用 $\ln\rho-T^{-1}$, $\ln(\rho \cdot T^{-1})-T^{-1}$ 和 $\ln\rho-T^{-1/4}$ 进行拟合,由图 5 可以看出,在 330 K— 374 K 温区,用小极化子绝热最近邻跳跃模型 $\rho = AT \exp(E_a/k_B T)$ 拟合得很好. Handley 等^[19] 分析了 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的 Hall 效应,发现在高温下电子的平均自由程小于 1 个晶格常数,迁移率也非常小,因此他们认为电导行为为不

是半导体型能带运输而是最近邻跳跃. Millis^[20]和 Röder 等^[21]从理论上指出自旋关联和电-声相互作用都会引起电子的局域化. 因此高温下的载流子应该是电-声耦合形成的晶格极化子.

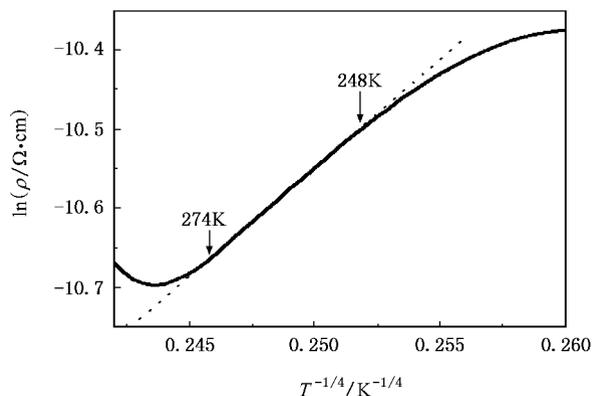


图6 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.08}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 零场电阻率的拟合曲线 ($216\text{ K} < T < 284\text{ K}$)

对于 $216\text{ K} < T < 284\text{ K}$ 温区, 我们也分别用 $\ln\rho \cdot T^{-1}$, $\ln(\rho T^{-1}) \cdot T^{-1}$ 和 $\ln\rho \cdot T^{-1/4}$ 进行拟合, 由图6可以看出, 在 $248\text{ K} - 274\text{ K}$ 温区, 用变程跳跃模型 $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$ 拟合得很好. 在这一温区, 热激发能量不足以使电子跳到最近邻位置, 电子将倾向于跳到更远以找到一个势能差较小的位置. 这样, 变程跳跃就发生了.

3.5. CMR 效应

图7是 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.08}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 体系的磁电阻与温度的关系. 磁电阻 (magnetoresistance, MR) 定义为 $\text{MR} = \frac{\rho_0 - \rho_H}{\rho_H} \times 100\%$, 从图7可见, 在 5 T 磁场下, MR 出现两个峰. 第1个峰 $T_{M1} = 314\text{ K}$, $\text{MR} = 30.6\%$; 第2个峰 $T_{M2} = 194\text{ K}$, $\text{MR} = 48.4\%$. 且在 $5 - 350\text{ K}$ 范围内 MR 均比较明显, 最小值也达到 9.4% . 在如此宽的温度范围内具有明显的 CMR 效应, 有利于 CMR 材料的应用.

从图2的 $\rho-T$ 曲线可见, 样品在磁场下的电阻率均低于零场下的, 绝缘体-金属相变峰值温度 T_p 向高温方向移动, 并且电阻率峰被压低, 导致 CMR 效应. 对于第1个峰 ($T_{M1} = 314\text{ K}$), 发生在顺磁-铁磁 (PM-FM) 相变温度附近, 外磁场对 CMR 材料将产生两个作用: 一是外磁场可以抑制热涨落, 使顺磁-铁磁相变发生在较高温, 即 T_p 向高温漂移; 另一

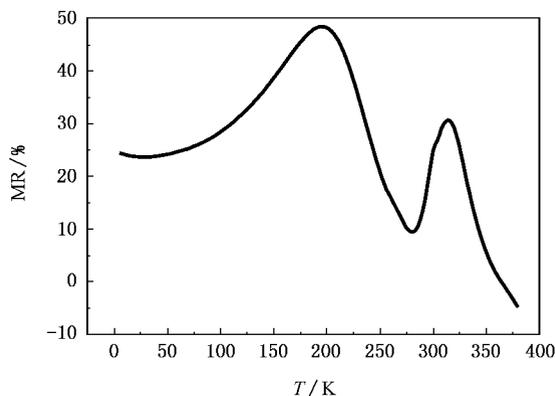


图7 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.08}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 样品的 MR-T 曲线

个作用是使相变温区的铁磁态更加有序, 对载流子的散射作用减弱, 导致样品在磁场下的电阻率低于零场下的电阻率. $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.08}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 样品在低温区 (280 K 以下) 的磁电阻行为可以用晶界效应^[13, 14]来解释. 样品中存在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子. Mn^{3+} 中具有 1 个 e_g 巡游电子和 3 个 t_{2g} 局域电子, 而 Mn^{4+} 中共有 3 个局域电子. 在 $T \ll T_C$, Mn 离子是铁磁有序的, 因此, 在 1 个晶粒中电子在 1 对 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 中的移动很容易. 如果晶界之间存在较大张力, Mn^{3+} 及 Mn^{4+} 的自旋取向可能是任意的, 这样, 晶界电阻将是较大的. 当外加磁场 H 与饱和磁化场 H_s 相当时, 磁畴取向沿外磁场方向, 在晶界之间的 Mn 自旋取向将变为平行, 因此, 在晶界之间的电子相互移动将更容易, 使得晶界电阻大大减小, 从而在低温区出现较大的 MR.

4. 结 论

用固相反应法制备了 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.08}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 多晶样品, 通过 $M-T$ 曲线、 $\rho-T$ 曲线研究样品的运输性质及 CMR 效应. 结果表明, $\rho-T$ 曲线出现双峰; 对于高温峰, 用材料由顺磁态向铁磁团簇转变时, 电子自旋排列对材料运输性质的影响来解释; 对于低温峰, 用界面及隧道效应来解释; MR-T 曲线也出现双峰, 在 $5 - 350\text{ K}$ 温区 MR 都比较明显, 有利于 CMR 材料的应用. 对 $\rho-T$ 曲线在不同温区进行拟合, 发现对类金属态, 在 $67\text{ K} < T < 186\text{ K}$ 温区, 满足 $\rho \cdot T^{-2.5}$ 关系, 是自旋波散射和电-磁子之间的散射作用; 在 $292\text{ K} < T < 304\text{ K}$ 温区, 满足 $\rho = \rho_0 + AT^2$ 关系, 是单磁子散射; 对绝缘态, 在 $330\text{ K} < T < 374\text{ K}$ 温区, 满足 $\rho =$

$AT\exp(E_a/k_B T)$ 关系, 是小极化子最近邻跳跃模型; 关系符合 Mott 变程跳跃模型.
在 $248\text{ K} < T < 274\text{ K}$ 温区, 满足 $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$

- [1] Xiong G C , Li Q , Ju H L , Mao S N , Senapati L , Xi X X , Greene R L , Venkatesan T 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 1427
- [2] Fontcuberta J , Martínez B , Seffar A , Piñol S , García-Muñoz J L , Obradors X 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1122
- [3] Salamon M B , Jaime M 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 583
- [4] Liu N , Xu S J , Guo H Y , Tong W , Zhang Y H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 912 (in chinese) [刘 宁、徐素军、郭焕银、童 伟、张裕恒 2005 物理学报 **54** 912]
- [5] Xi L , Ge S H , Yang X L , 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]
- [6] Guo H Y , Liu N , Cai Z R , Zhang Y H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 865 (in chinese) [郭焕银、刘 宁、蔡之让、张裕恒 2006 物理学报 **55** 865]
- [7] von Helmolt R , Wecker J , Holzapfel B , Schultz L , Samwer K 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2331
- [8] Jin S , Tiefel T H , McCormack M , Fastnacht R A , Ramesh R , Chen L H 1994 *Science* **264** 413
- [9] Hwang H Y , Cheong S W , Batlogg B 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 3494
- [10] McCormack M , Jin S , Tiefel T H , Fleming R M , Phillips J M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 3045
- [11] Li B H , Xianyu W X , Zhang J , Ma T J 2001 *Journal of the Chinese Rare Earth Society* **19** 174 (in Chinese) [李宝河、鲜于文旭、张健、马廷钧 2001 中国稀土学报 **19** 174]
- [12] Ju H L , Hyunchul Sohn 1997 *Solid State Commun.* **102** 463
- [13] Xi L , Yang X L , Li C X , Ge S H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 854 (in Chinese) [席 力、杨啸林、李成贤、葛世慧 2006 物理学报 **55** 854]
- [14] Li P G , Lei M , Tang W H , Song P Y , Chen J P , Li L H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2328 (in Chinese) [李培刚、雷 鸣、唐为华、宋朋云、陈晋平、李玲红 2006 物理学报 **55** 2328]
- [15] Liu N , Sun Y , Zhang Y H 2001 *Chinese Phys. Lett.* **18** 957 (in Chinese) [刘 宁、孙 阳、张裕恒 2001 中国物理快报 **18** 957]
- [16] Deteresa J M , Ibarra M R , Blasco J , García J , Marquina C , Algarabel P A 1996 *Phys. Rev. B* **54** 1187
- [17] Mandal P , Bärner K , Haupt L , Poddar A , von Helmolt R , Jansen A G M , Wyder P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 10256
- [18] Fäth M , Freisem S , Menovsky A A , Tomioka Y , Aarts J , Mydosh J A 1999 *Science* **285** 1540
- [19] Hundley M F , Hawley M , Heffner R H , Jia Q X , Neumeier J J , Tesmer J , Thompson J D , Wu X D 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 860
- [20] Millis A J , Littlewood P B , Shraima B I 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 5114
- [21] Röder H , Zang J , Bishop A R 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1356

Peculiar transport properties and CMR effect of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.08}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ *

Peng Zhen-Sheng^{1,2)†} Tang Yong-Gang¹⁾ Yan Guo-Qing¹⁾ Guo Huan-Yin¹⁾ Mao Qiang¹⁾

¹⁾ *CMR Materials Research Laboratory, Suzhou College, Suzhou 234000, China*

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

(Received 12 July 2006 ; revised manuscript received 15 August 2006)

Abstract

The $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.08}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ sample was prepared by solid-state reaction. The transport properties and CMR effect of the sample were studied through M - T curves, ρ - T curves and ρ - T fitted curves. The results show that: Both the ρ - T curves and the MR - T curve exhibit the double-peak phenomenon; the high-temperature peak corresponds to the I - M transition accompanied by the PM-FM transition, and the low-temperature peak is attributed to grain boundary effect. The two insulator phases have different transport mechanisms: in the low temperature range (248 K < T < 274 K), $\rho(T)$ accords with variable-range-hopping model of polaron, while in the high temperature range (330 K < T < 374 K), $\rho(T)$ accords with near-neighbor-hopping model of polaron; and the two metal-like phases also have different transport mechanisms: in the low temperature range (67 K < T < 186 K), $\rho(T)$ accords with the ρ - $T^{2.5}$ relation, and the transport mechanism is the actions of spin wave scattering and electron-magneton scattering, while in the high temperature range (292 K < T < 304 K), $\rho(T)$ accords with the ρ - T^2 relation, and the transport mechanism is single magneton scattering.

Keywords : colossal magnetoresistance, metal-insulator transition, grain boundary effect, transport behavior

PACC : 7530V, 7130

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19934003), the Natural Science Research Project of the Education Department of Anhui Province (Grant No. 2004KJ331), the Natural Science Research Project of Colleges and Universities of Anhui Province (Grant Nos. 2005KJ234, 2006KJ266B), the Professors, and Doctors, Research Foundation of Suzhou College (Grant No. 2006JB02).

† E-mail : zhpengzhsh1948@126.com